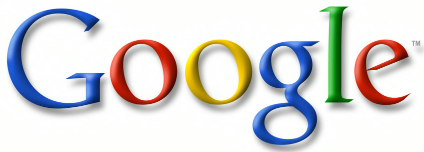
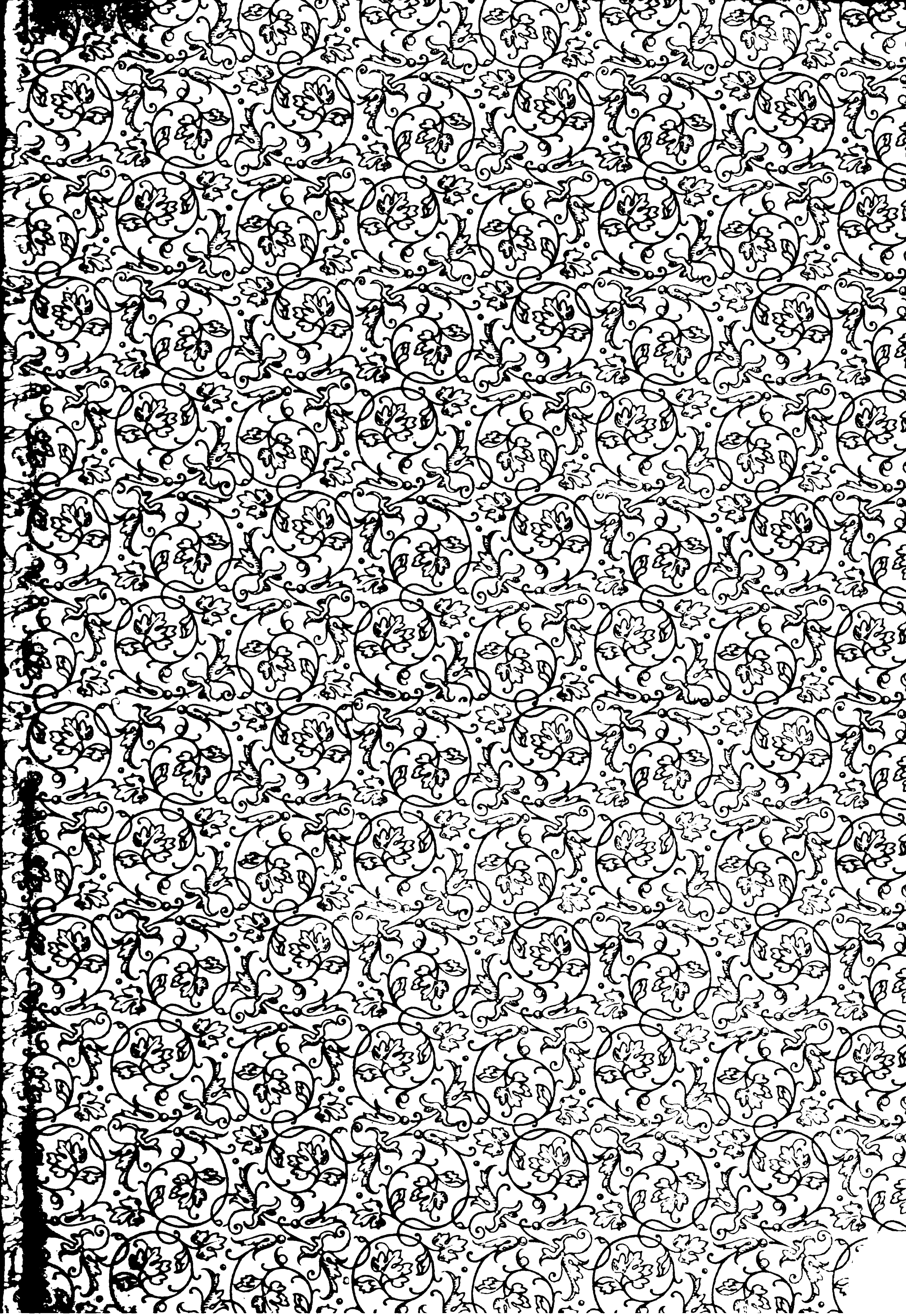




Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1899

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1904

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1899

Zweiter Teil

Organische Chemie, nebst der Analyse organischer Stoffe, bis einschließlich Chinone

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1904

Inhaltsverzeichnis des zweiten Teiles.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Nitroso- und Nitroderivate.

Alkohole.

Alkoholische Getränke. Wein.

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Ketonsäuren.

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff. Seite

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

Oele.

Polysaccharide.

Amine.

Analyse des Harns.

Uracil- und Puringruppe.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Kohlenwasserstoffe.

Halogenderivate. Seite

Nitroso- und Nitroderivate.

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Aminoderivate.

Anilidosäuren, Anilide.

Thiophenole.

Amidophenole.

Naphtol.

Phenole mit 2 und mehr Atomen Sauerstoff.

Alkohole.

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Aldehyde.

Ketone.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Vorländer. Alkyl, Alphyl und Arryl[1]). — Es werden folgende Bezeichnungen vorgeschlagen: I. *Alkyle* für die einwertigen Reste fetter und aromatischer Kohlenwasserstoffe: CH_3, C_2H_5 u. s. w.; C_6H_5, $C_6H_5.CH_2$ u. s. w. a) *Alphyle* für die Reste der aliphatischen: CH_3, C_2H_5 u. s. w. b) *Arryle* für die Reste der aromatischen Kohlenwasserstoffe: Phenyl, Tolyl, Naphtyl u. s. w. c) *Alpharryle* für aromatische Reste mit aliphatischem Charakter: Benzyl, Nitrobenzyl u. s. w. — II. *Acyle* für Säureradikale im allgemeinen: $CH_3.CO$, $C_6H_5.CO$, $C_6H_5.CH_2.CO$ u. s. w. a) *Alphacyle* für aliphatische, b) *Arracyle* für aromatische Acyle. *Fa.*

Arthur Michael. Über einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie[2]). — Die umfangreiche Arbeit ist fast ausschließlich theoretischen Inhalts. Von der Ansicht ausgehend, daß die Ausbildung der Theorie mit dem Anwachsen des experimentellen Materials nicht Schritt hält, sucht Verfasser die Resultate einer Reihe eigener und fremder Arbeiten zu verallgemeinern. Zum Auszug sind die Erörterungen nicht geeignet, ihre hauptsächlichsten Ergebnisse werden in folgenden Sätzen zusammengefaßt. I. Es strebt ein jedes ungesättigte organische System beim Übergang in einen gesättigteren Zustand nach möglichster Neutralisation der ungesättigten Atome; bei homologen Systemen steht die relative Leichtigkeit der Addition in einem direkten Verhältnisse zur erzielten Neutralisation des chemisch ausgeprägtesten Teiles des Addenden. II. Mit der Vermehrung des ungesättigten Zustandes des Kohlenstoffs nimmt die Additionsfähigkeit desselben bedeutend zu; dagegen wird die Reaktionsfähigkeit von einem, an gesättigten Kohlenstoff gebundenen nega-

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 247—248. — [2]) Daselbst [2] 60, 286—384, 409—486.

tiven Atom durch Ungesättigtsein dieses Kohlenstoffs und durch weiteren Zuwachs dieses Zustandes jedesmal stark vermindert, während die Reaktionsfähigkeit der damit verbundenen Wasserstoffe vermindert wird. III. Ist die Bildung von zwei isomeren oder alloisomeren Körpern aus einer ungesättigten Verbindung möglich, so existiert ein direktes Verhältnis zwischen den relativen Mengen der gebildeten Additionsprodukte und der Leichtigkeit der Zurückführung derselben in das Urprodukt. IV. Die relative Leichtigkeit der Addition des gleichen Körpers zu analogen und homologen ungesättigten organischen Verbindungen und die der Abspaltung des Addenden aus den gebildeten Produkten stehen zueinander in einem direkten Verhältnis, vorausgesetzt, daß der ungesättigte Kohlenstoff nicht mit Halogen oder Alkyloxyl verbunden ist. V. An ungesättigten Kohlenstoff gebundenes Halogen oder Alkyloxyl zeigt eine spezifische Verwandtschaft zum Halogen oder Alkyloxyl und die Stärke dieser Anziehung nimmt mit der Negativität desselben zu. VI. Bei homologen, Carbonyl enthaltenden Verbindungen nimmt die Leichtigkeit der Addition von einem, in einen negativen und positiven Teil sich trennenden Addenden zum Carbonyl mit Vermehrung der Negativität des Carbonylkohlenstoffs entsprechend zu. VII. Die Einführung eines positiven Radikals an die Stelle von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff in eine organische Verbindung vermehrt die Affinität von Kohlenstoff zu denjenigen Atomen im Molekül, die negativer als der Kohlenstoff sind, dagegen wird dieselbe zu relativ positiveren Atomen vermindert. VIII. Die Einführung eines negativen Radikals an die Stelle von Wasserstoff in einen organischen Körper vermindert die Verwandtschaft von Kohlenstoff zu sämtlichen Atomen im Molekül. Die durch VII. und diese Regel bedingte Konstitutionsänderung des Körpers hat eine relative Vermehrung der Positivität oder Negativität der übrigbleibenden Atome zur Folge. IX. Negative Radikale schützen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff gegen Ersatz durch Atome, die negativ, nicht gegen solche, die positiv zum Sauerstoff sind und der Grad dieses Schutzes steht in einem direkten Verhältnis zur Negativität und zu dem von dem Radikal ausgeübten Einflusse. X. Die Phasen, die eine organische Reaktion durchläuft, werden durch die größte Entropie derselben bedingt. Es werden daher die Anfangs- und die darauffolgenden Phasen einer Reihe nacheinander sich vollziehender Umsetzungen durch die günstigste Entropie der Reaktion im Voraus bestimmt. In einem speziellen Teile werden noch folgende Kapitel behandelt: *Polymerisation* durch

Aneinanderlagerung ungesättigter Kohlenstoffatome, Verlauf der Addition bei Fettderivaten, Addition bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (mit scharfer Polemik gegen Nef) und Reduktionsvorgänge. *Fa.*

A. Friedenthal. Über chemische Bindung zwischen colloiden und kristalloiden Substanzen [1]. — Während Küster [2] die *Jodstärke* für keine chemische Verbindung, sondern für eine feste Lösung hält, gelangte Verfasser durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung zu einem dieser Ansicht widersprechenden Resultat. Dagegen zeigte die Gefrierpunktsbestimmung von starken *Jodjodkaliumlösungen*, daß in ihnen keine chemische Verbindung vorliegt. Die von Küster und dem Verfasser erhaltenen verschiedenen Resultate zeigen, daß die angewandten Methoden bei der colloiden Stärke nicht zuverlässig sind. Ebensowenig sind die physikalisch chemischen Methoden bei dem *Eiweiß* und den *Albumosen* anzuwenden, da hier die geringsten Mengen Asche schon große Fehler wegen des hohen Molekulargewichts der Verbindungen verursachen. *Wt.*

Richard Kieseritzky. Elektrometrische Konstitutionsbestimmungen [3]. — Es wurden die Konzentrationen der Quecksilberionen in Lösungen von Quecksilberoxydstickstoffverbindungen (in reinem Wasser oder in $^1/_{10}$-Normalkaliumsulfatlösung) durch Bestimmung der Potentialdifferenz von Quecksilberelektroden, die sich in der betreffenden Lösung befanden, gegen Decinormalkalomelelektroden ermittelt. Zur Messung gelangten Quecksilberverbindungen der Stoffe: Tri- und Diglycolamidsäure, Hippursäure, Glycocoll, Acetamid, Propionamid, Benzamid, Harnstoff, Salicylsäureamid, Oxamid, Malonylamid, Succinamid, Succinimid, Cyanwasserstoff, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure, Harnsäure, Dibenzamid, Phtalamid, Cyanursäure. Es ergab sich, daß die Imidverbindungen weniger dissoziiert sind, als die Amidverbindungen, und diese weniger als die Verbindungen, bei denen das Quecksilber an den Carboxylsauerstoff gekettet ist. Danach hat das Glycocollquecksilber die Konstitution $COOHCH_2HN{-}Hg{-}NHCH_2COOH$. Ferner scheint Blausäure eine Imidverbindung zu sein (H–N=C). Bei dem Succinimid ist das Quecksilber stets an den Stickstoff gebunden, während die sonstigen Eigenschaften auf eine Sauerstoffbindung des durch Metall ersetzbaren Wasserstoffs hindeuten. *H. D.*

---

[1] Centrabl. Physiol. **13**, 54—58; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 1161—1162. — [2] Ann. Chem. **283**, 360; JB. f. 1894, S. 105. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **28**, 385—423.

Wilhelm Sternberg. Geschmack und Chemismus [1]). — Der Geschmack steht mit der Konstitution einer Verbindung im Zusammenhang. Die geschmacklosen Kohlenwasserstoffe erlangen Geschmack, sobald Sauerstoff und Stickstoff in bestimmten Gruppen in das Molekül eintreten; solche Gruppen werden *sapiphore* genannt. Um Geschmack hervorzubringen, muß die negative Hydroxylgruppe mit der positiven Alkylgruppe, die positive Amidgruppe mit der negativen Carboxylgruppe vereinigt sein. Hierin liegt der Unterschied von den Farbstoffen. Diese verlieren ihre Farbe, wenn dem Amid die Basizität und der Hydroxylgruppe die Säurigkeit genommen wird. Soll die Süßigkeit hervortreten, so muß das Molekül wenigstens zwei Sauerstoffatome enthalten; ferner muß jeder Hydroxylgruppe eine Alkylgruppe gegenüberstehen. Die aromatischen Zucker schmecken nicht süß, sondern bitter, ebenso schlägt der süße Geschmack des Zuckers in den bitteren um, sobald positive Gruppen eingefügt werden (Glucoseacetylverbindung). Die Regelmäßigkeit und Symmetrie der Atomgruppen ist ebenfalls Ursache der Süßigkeiten. Den stickstoffhaltigen Süßstoffen stehen die stickstoffhaltigen Bitterstoffe gegenüber. Auch die Nitrogruppe ist sapiphor. Auch im Mineralreich finden sich süß- und bitterschmeckende Verbindungen. *Kühn.*

Berthelot. Thermochemische Bestimmungen. Das Äthylendiamin [2]). — 1. *Cholsäure*, $C_{24}H_{40}O_5$, H_2O. Molekulare Verbrennungswärme 3401,7 Cal. bei konstantem Volumen. Bildungswärme aus den Elementen $(C_{24} + H_{42} + O_6) = + 306{,}35$ Cal.; für $C_{24} + H_{40} + O_5 + H_2O$ (flüssig) $+ 237{,}35$ Cal. Die thermochemischen Beziehungen zum Cholesterin werden diskutiert. — 2. *Amygdalin*, $C_{20}H_{27}NO_{11}$. Molekulare Verbrennungswärme 2348,7 Cal. bei konstantem Volumen. Bildungswärme aus den Elementen $+ 465{,}5$ Cal. Die Spaltung durch Wasser in Glucose, Bittermandelöl und Blausäure erzeugt keine sicher meßbare Wärmemenge. — 3. *Coniin*, $C_8H_{17}N$. Molekulare Verbrennungswärme 1273,5 Cal. bei konstantem Volumen. Bildungswärme $+ 65{,}4$ Cal. Die Bildungswärme des Coniinchlorhydrates aus Coniin und Salzsäuregas ist kleiner als die der Chlorhydrate von Ammoniak oder Piperidin, dagegen größer als die Bildungswärme des Anilinchlorhydrates. Da die Bildungswärme des Coniins um 40,9 Cal. größer ist als die des Piperidins, kann es sich nicht um eine regelmäßige Homologie handeln, wobei der Differenz C_3H_6 nur 17 Cal. ent-

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 376—388; Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann], Physiol. Abt. 1899, S. 367—371. — [2]) Compt. rend. **129**, 320—326.

sprechen würden. — 4. *Äthylendiamin.* Verbrennungswärme des Hydrates $C_2H_8N_2 + H_2O$ bei konstantem Volumen 452,4 Cal., Bildungswärme aus den Elementen + 80,6 Cal. Bildungswärme der wasserfreien Base + 8,8 Cal. Lösungs- und Neutralisationswärme wurden übereinstimmend mit den Angaben von Colson und Darzens [1]) gefunden. Die Bildungswärme des Chlorhydrates $C_2H_{10}N_2.Cl_2$ aus den Elementen ergibt sich zu + 124,5 Cal. und für die Bildung des festen Salzes aus flüssiger Basis und Chlorwasserstoffgas zu 70,9 Cal. Letztere Zahl auf ein Äquivalent berechnet, also 35,45, stimmt mit der Bildungswärme des Coniinchlorhydrates überein; bezüglich ihrer Stärke nimmt also die Äthylenbase eine ähnliche Stellung wie das Coniin ein. *O. H.*

Berthelot und G. André. Neue Untersuchungen über die Bildungs- und Verbrennungswärme verschiedener stickstoffhaltiger und anderer Verbindungen [2]). — Eine Reihe von für den tierischen Stoffwechsel in Betracht kommenden Substanzen wurde nach sorgfältiger Reinigung thermochemisch untersucht. Die Resultate waren folgende:

	Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) Cal.	Bildungswärme Cal.
Cholesterin	3843	+ 127,9
Glycolsäurenitril	257,0	+ 36,1
Milchsäurenitril	421,3	+ 35,1
Xanthin	512,8	+ 96,7
p-Phenylendiamin	843,9	— 2,1
Nicotin	1428	— 1,9
Pyrrol	568,1	— 18,1
Carbazol	1477	— 34,9
Indol	1022,5	— 26,5
Skatol	1170,7	— 11,5
α-Methylindol	1168,9	— 9,7
Oxindol	950,8	+ 45,1

Zum Teil wurde auch noch die Lösungswärme bestimmt. In bezug auf die an die obigen Resultate geknüpften theoretischen Erörterungen muß auf das Original verwiesen werden. *Fa.*

Thomas Tyrer und Albert Levy. Die Bestimmung korrigierter Schmelzpunkte [3]). — Mit *Phenacetin*, *Sulfonal*, *Acetanilid*

[1]) JB. f. 1894, S. 141. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 17, 433—451; Compt. rend. 128, 959—971. — [3]) Pharm. J. 63, 131—133.

und *Phenazon* wurden vergleichende *Schmelzpunktsbestimmungen* nach fünf verschiedenen Methoden ausgeführt. Dies waren 1. Methode der Britischen Pharmakopoe. 2. Methode von Graebe [1]). Das Thermometer mit dem Kapillarröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, hängt in einem Reagenzrohr mit Schwefelsäure, welches seinerseits durch Schwefelsäure in einer kleinen Kochflasche erhitzt wird. 3. Methode von Landolt [2]). Die Substanz kommt in ein Reagenzrohr von 30 mm Weite und 175 mm Länge, dieses in ein zweites 40 mm weites. Das Ganze ist von einem an beiden Enden offenen Cylinder umgeben, welcher als Luftbad dient. 4. Methode von Piccard [3]) mit den bekannten Schmelzpunktsröhrchen. 5. Methode von Loewe [4]). Die Substanz bewirkt durch ihr Schmelzen einen elektrischen Kontakt, welcher ein Läutwerk in Bewegung setzt. Bei der Korrektion wurden alle bis jetzt gemachten Vorschläge berücksichtigt, hauptsächlich auch die Tabellen von Rimbach [5]). Die erhaltenen Resultate sind in einer großen Tabelle zusammengestellt. Die höchsten wurden nach der Methode der Britischen Pharmakopoe erhalten, unter sich stimmten am besten überein die Methoden von Graebe und Landolt. Beträchtliche Differenzen ergaben zum Teil die Schmelzpunkte der käuflichen, der getrockneten und der gereinigten, d. h. bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisierten Präparate, z. B. *Acetanilid* 111,36 bezw. 112,42 bezw. 113,49°. Als sehr wichtig wird der Umstand bezeichnet, daß die Wände des Kapillarröhrchens möglichst genau ebenso dick sind wie diejenigen des Thermometers. *Fa.*

Enrico Boggio-Lera. Über die Siedetemperatur der Verbindungen von der allgemeinen Formel $CH_3-(CH_2)_n-R$ [6]). — Es wurde das Gesetz gefunden, daß die absoluten Siedetemperaturen der normalen Verbindungen homologer Reihen mit obiger Formel die Quadratwurzeln von Zahlen sind, welche eine arithmetische Progression bilden. Der absolute Siedepunkt T läßt sich mit Hilfe der Formel $T = k\sqrt{M + c}$ berechnen, bei welcher M das Molekulargewicht, k und c Konstanten sind, die sich aber von einer homologen Reihe zur anderen ändern. Für die Anfangsglieder der Reihe hat das Gesetz keine Gültigkeit. Durch eine Reihe von Tabellen wird gezeigt, daß die berechneten und die

[1]) JB. f. 1885, S. 137. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 4, 352; JB. f. 1889, S. 232 f.; vergl. Reissert, Ber. 23, 2239; JB. f. 1890, S. 268. — [3]) Ber. 8, 687. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 11, 211; vergl. Chrystomanos, Ber. 23, 1093; JB. f. 1890, S. 2606. — [5]) Ber. 22, 3072 ff.; JB. f. 1889, S. 222. — [6]) Gazz. chim. ital. 29, I, 441—459.

gefundenen Werte gut übereinstimmen. Nur bei Substanzen, die beim Kochen teilweise zersetzt werden, treten größere Differenzen auf. *Fa.*

P. N. Raikow. Über die Entflammungstemperatur organischer Verbindungen [1]). — Die Entflammbarkeit einer Verbindung hängt ab von der Molekulargröße, von der Flüchtigkeit und von der Struktur. Der *Flammpunkt* liegt oft unter dem Schmelzpunkt, z. B. beim Benzol. Durch Beimischungen wird er erhöht oder erniedrigt, ein Umstand, der zu quantitativen Bestimmungen benutzt werden kann, z. B. von *Äther* und von *Wasser* im *Alkohol*. *Fa.*

W. J. Pope. Über die Kristallformen einiger organischer Verbindungen [2]). — Verfasser hat die in folgendem beschriebenen organischen Verbindungen kristallographisch untersucht. Das *Pseudaconitin*, $C_{36}H_{19}NO_{12}$, bildet kleine, farblose, durchscheinende, ziemlich deutlich glasglänzende, scheinbar rhombische Kristalle, die in Wirklichkeit wohl der triklin-hemiëdrischen Klasse zuzurechnen sind. — Das bei 155 bis 156° schmelzende *Rechts-π-bromcamphersäureanhydrid*, $C_8H_{13}Br(-CO-, -CO-)O$, erscheint in großen, unregelmäßig gestalteten, monoklinen Kristallen. Das ebenfalls bei 155 bis 156° schmelzende, optisch *inaktive π-Bromcamphersäureanhydrid* ist wahrscheinlich pseudoracemisch. — Das *Rechts-trans-π-camphanamid*, $OC_8H_{13}(-CO, -CO-NH_2)$, stellt kleine, farblose, durchscheinende, oktaëderähnliche, glasglänzende, rhombische Kristalle dar und schmilzt bei 107,5 bis 108,5°. — Das bei 86 bis 87° schmelzende *Rechts-π-acetoxycamphersäureanhydrid*, $CH_3COO-C_8H_{13}(-CO-, -CO-)O$, bildet kleine, durchscheinende, monokline Tafeln mit sechsseitigem Umriß. — Die *Rechts-ω-acetoxy-cis-π-camphansäure*, $[O-C_8H_{12}(CH_3COO)](-CO, -COOH)$, stellt kleine, durchscheinende, monokline Kristalle dar. — Die bei 145 bis 150° schmelzende *Rechts-cis-camphotricarbonsäure*, $C_7H_{11}(COOH)_3$, erscheint in kleinen, weißen, rhombischen Prismen. — Das *Linksbenzoylcampheroxim*, $C_{10}H_{16}=NO-COC_6H_5$, welches bei 88 bis 90° schmilzt, bildet schöne farblose, durchscheinende, glänzende, rhombische, hemimorphe Prismen. — Das *bromwasserstoffsaure Linkscampheroxim*, $C_{10}H_{16}=NOH.HBr$, stellt farblose, platte, mattglänzende, monokline Prismen dar. — Das *inaktive Campheroxim*, $C_{10}H_{16}=NOH$, bildet große, monokline Tafeln und ist pseudoracemisch und dimorph. — Das bei 118° schmelzende *Parachlor-*

[1]) Chemikerzeit. 23, 145—147; vergl. auch le Chatelier u. Boudouard, JB. f. 1898, S. 833. — [2]) Zeitschr. Krist. 31, 116—134; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1150—1152.

toluol-3,5-disulfochlorid, $C_6H_2(CH_3)Cl(SO_2Cl)_2$, kristallisiert aus Benzol in kleinen, stark glänzenden, farblosen, Kristallbenzol enthaltenden, monoklinen Prismen, aus Essigäther in farblosen, tafelförmigen, tetragonalen, glasglänzenden Kristallen. — Das bei 95° schmelzende *Toluol-3,5-disulfochlorid*, $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$, fällt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in kleinen, gelblichen, monoklinen Prismen aus. — Das bei 187° schmelzende *Toluol-2,4-disulfanilid*, $C_6H_3(CH_3)(CO_2NHC_6H_5)_2$, kristallisiert aus Aceton in farblosen, flachen, glasglänzenden, monoklinen Tafeln. — Das bei 144° schmelzende *Parachlortoluol-2-sulfanilid*, $C_6H_3(CH_3)Cl(SO_2NHC_6H_5)$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in großen, durchscheinenden, monoklinen Tafeln aus. — Das bei 118° schmelzende *Parachlortoluol-2,6-disulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)Cl(SO_2Cl)_2$, kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in großen, blaßgelben, monoklinen Tafeln. — Das bei 88° schmelzende *Toluol-2,6-disulfochlorid*, $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$, bildet kleine, farblose, monokline Prismen. *Wt.*

A. Reuter. Kristallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen [1]. — Ein zufällig erhaltenes, Glycerin und Kristallwasser enthaltendes *Magnesiumplatincyanür*, $MgPt(CN)_4 . C_3H_8O_3 . 5H_2O$, stellte monokline Nadeln dar. — Die bei 223° (corr. 228°) schmelzende *Tetramethylharnsäure*, $C_9H_{12}N_4O_3$, kristallisiert monoklin. — Das *α-Methylxylosid*, $C_5H_9O_5(CH_3)$, bildet bei 90 bis 92° schmelzende, monokline, hemimorphe Nadeln. — Das bei 110° schmelzende *α-Methylgalaktosid*, $C_6H_{11}O_6(CH_3)$, kristallisiert aus Wasser rhombisch. — Das bei 108 bis 109° schmelzende *α-Methylrhamnosid*, $C_6H_{11}O_5(CH_3)$, kristallisiert ebenfalls rhombisch. — Das bei 101 bis 102° schmelzende *Triacetondihydroxylaminanhydrid*, $C_9H_{18}N_2O_2$, ist triklin. — Das *Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrats*, $C_9H_{20}N_2O . 2HCl . ZnCl_2$, schmilzt bei 208° und kristallisiert monoklin. — Das bei 133 bis 134° schmelzende *Anisbenztolhydroxylamin*, $C_7H_7O{-}C(-NO{-}CO{-}C_6H_5, -O{-}CO{-}C_7H_7)$, bildet monokline Kristalle. — Die bei 155° schmelzende *Tolanishydroxamsäure*, $C_7H_7{-}C[=NO(C_7H_7O), -OH]$, kristallisiert monoklin, die bei 146° schmelzende *Anistolhydroxamsäure*, $C_7H_7O{-}C[=NO(CO{-}C_7H_7), -OH]$, ebenfalls monoklin, und das bei 146° schmelzende *Tolanisbenzhydroxylamin*, $C_7H_7{-}C[-NO(CO{-}C_7H_7O), -O(CO{-}C_6H_5)]$, auch monoklin. — Das *brommesakonsaure Zink*, $C_5H_3BrO_4Zn . 8H_2O$, endlich bildet kurze Prismen von rhombischem Habitus. *Wt.*

---

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1899, I, S. 155—215; Ref. Chem. Centr. 70, II, 178—179.

O. Mügge, A. Boehmer und E. Sommerfeldt. Kristallographische Konstanten einiger chemischer Verbindungen [1]). — Das *traubensaure Baryum*, $BaC_4H_4O_6 . 5 H_2O$, kristallisiert monoklin holoëdrisch. — Das *mesoweinsaure Calcium*, $CaC_4H_4O_6 . 3 H_2O$, erscheint in monoklin holoëdrischen Kristallen von würfeligem Habitus. — Die *Paraamidophenacetursäure* kristallisiert monoklin. — Das *Benzoylphtalylhydroxylamin*, $C_{15}H_9NO_4$, bildet monokline Kristalle. — Der *Paratolylhydroxamsäure-Methyläther*, $C_9H_{11}NO_2$, kristallisiert monoklin holoëdrisch. — Das *Strontiumbitartrat*, $Sr(C_4H_5O_6)_2 . 3 H_2O$, ist monoklin hemimorph. — Die *Metahydrocumarsäure*, $C_9H_{10}O_3$, bildet monokline Kristalle von spitz rhomboëdrischem Habitus. — Das *Metahydrocumarin*, $C_9H_8O_2$, kristallisiert monoklin holoëdrisch. — Das *Chlorcadmium*, $CdCl_2 . 2^1/_2 H_2O$, kristallisiert monoklin holoëdrisch in dicken Tafeln oder kurzen Pyramiden. *Wt.*

O. Tietze. Kristallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen [2]). — Die bei 201 bis 203° schmelzende *Isooxy-3,7-dimethylharnsäure*, $C_7H_{10}N_4O_5$, kristallisiert aus Wasser monoklin. — Das bei 43 bis 44° schmelzende *Benzolazo-o-phenetol* bildet blutrote monokline Tafeln. — Das bei 114° schmelzende *Trithiodibutolacton* kristallisiert aus Benzol triklin. *Wt.*

G. Munteanu-Murgoci. Kristallographische Bestimmungen [3]). — Das *Chlorhydrat des Isobutyraldazins*, $HClN_2(C_4H_8)_2$, kristallisiert monoklin holoëdrisch. — Das *Isobutyraldolcyanhydrin*, $(CH_3)_2$ $-CH(OH)-C(CH_3)_2-CH(OH)-CN$, kristallisiert ebenfalls monoklin holoëdrisch. — Das *Oxylacton*, $(CH_3)_2-CH-CH-C(CH_3)_2-CH(OH)$ $-CO-O$, bildet rhombische Nadeln. *Wt.*

Wilhelm Vaubel. Über die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen [4]). — Ein Vergleich der *Wasserlöslichkeit gasförmiger Methanderivate* ergibt, daß dieselbe bei Derivaten mit dreifacher Bindung am größten, bei solchen mit einfacher Bindung am kleinsten ist. Bei den *Aldehyden* und *Ketonen* wird anscheinend die Wasserlöslichkeit um so geringer, je mehr eine Verdeckung des Aldehyd- oder Ketonsauerstoffs durch Alkylgruppen möglich ist. Der Umstand, daß bei den *zweibasischen Säuren* diejenigen mit paarer Atomzahl beträchtlich weniger löslich sind als diejenigen mit unpaarer, wird durch eine verschiedene Konfiguration erklärt.

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1899, II, S. 72—80; Ref. Chem. Centr. 70, II, 245—246. — [2]) N. Jahrb. f. Mineral. 1899, II, S. 87—98; Ref. Chem. Centr. 70, II, 583. — [3]) Tschermaks Mitt. 18, 504—512; Ref. Chem. Centr. 70, II, 414—415. — [4]) J. pr. Chem. [2] 59, 30—41.

Aus der letzteren und der Löslichkeit sollen sich auch Schlüsse auf die Konfiguration des Lösungsmittels ziehen lassen. *Fa.*

A. Minozzi. Über die Affinität zwischen einigen Säuren und Basen in Methylalkohol. Volumetrische Versuche [1]). — Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst von methylalkoholischen Lösungen der Säuren und Basen, alsdann von Mischungen dieser Lösungen mit tunlichster Genauigkeit das spezifische Gewicht (mit Hilfe eines Pyknometers) bestimmt wurde. Aus den gefundenen Zahlen wurde die bei der Mischung stattgehabte Volumänderung berechnet und aus dieser auf die Affinität geschlossen. Als Basen wurden Ätznatron, Ätzkali, Natriummethylat und Kaliummethylat, als Säuren Chlor- und Bromwasserstoffsäure, Essigsäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure verwendet. Die erhaltenen Resultate sind in Tabellen zusammengestellt und muß wegen der Details und der theoretischen Schlußfolgerungen auf das Original verwiesen werden. *Fa.*

Gaëtano Minunni. Über die neue Methode der Esterifikation bei Gegenwart von Pyridin [2]). — Es wird ein Überblick über die von Einhorn und Hollandt [3]) und von Walther und Wlodkowski [4]) bearbeitete Esterifizierungsmethode mittels Pyridin gegeben. Bei der Reaktion bildet das Pyridin mit dem betreffenden Säurechlorid zunächst ein Additionsprodukt, darauf erfolgt Substitution des zu ersetzenden Wasserstoffs durch das Säureradikal. *Kühn.*

Ed. Donath und Hugo Ditz. Zur Oxydation organischer Substanzen mit alkalischer Permanganatlösung [5]). — Die von verschiedenen Autoren bei obiger Oxydationsmethode erhaltenen Resultate werden übersichtlich zusammengestellt und verschiedene Fälle namhaft gemacht, bei denen dieselbe voraussichtlich zu analytischen Methoden oder Reinigungsprozessen verwertbar sein wird. Das fast regelmäßige Entstehen von *Oxalsäure* als Endprodukt der Reaktion wird durch thermochemische Gründe erklärt. Als Reduktionsmittel für überschüssiges Permanganat wird *ameisensaures Natrium* empfohlen. *Fa.*

J. Kondakow. Über die Gesetzmäßigkeiten bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen mit Permanganat [6]). — Verfasser hält die Ansicht von Wagner [7]), nach welcher ungesättigte

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 421—439. — [2]) Daselbst 29, II, 443—451. — [3]) Ann. Chem. 301, 95. — [4]) J. pr. Chem. [2] 59, 266. — [5]) Daselbst [2] 60, 566—576. — [6]) Daselbst [2] 59, 287—292. — [7]) Ausführlich dargelegt in der Dissertation: „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen", Warschau 1888.

Verbindungen bei der obigen Oxydationsmethode soviel Hydroxylgruppen addieren, als ihre Überführung in eine gesättigte Verbindung erfordert und die so entstandenen neuen Verbindungen einer weiteren Oxydation nach dem Schema der entsprechenden gesättigten Verbindungen unterliegen, nicht für vollständig erwiesen. Er hält vielmehr eine primäre Anlagerung von Sauerstoff und eine sekundäre von Wasser, sowie auch eine spätere Dehydratation für möglich. *Fa.*

Ernest Charon. Über den elektronegativen Charakter von einigen ungesättigten organischen Radikalen[1]. — Das Radikal R.CH=CH besitzt einen ausgesprochen negativen Charakter. 1. Reduziert man *Crotonaldehyd* mit dem Zinkkupferpaar, so entstehen 60 Proz. des entsprechenden *Pinakons*, $CH_3.CH:CH.[CH(OH)]_2.CH:CH.CH_3$. Die Ausbeuten bei der Gewinnung der Pinakone sind direkt proportional dem elektronegativen Charakter des Moleküls. Die acyklischen gesättigten Aldehyde geben keine Pinakone, die gesättigten Ketone nie mehr als 10 Proz., die aromatischen Aldehyde geben neben dem Alkohol stets disekundäre Glycole, bei aromatischen Ketonen erreicht die Ausbeute 50 bis 60 Proz. Bei acyklischen ungesättigten Aldehyden sind die Verhältnisse ähnlich. Die Einführung des Radikals R.CH=CH führt zu einer Verbindung, welche sehr hohe Ausbeuten an Pinakon liefert. Das Vinylradikal $CH_2=CH.R$ ist weniger elektronegativ, als das Propenylradikal $CH_3.CH=CH.R$, denn bei Akroleïn beträgt die Ausbeute an Pinakon höchstens 20 Proz. — 2. Die Halogenderivate des Crotonylalkohols unterscheiden sich von den verschieden gesättigten Verbindungen in ihren Entstehungsbedingungen und in ihren Eigenschaften. Esterifiziert man in der Kälte *Crotonylalkohol* mit Hydraziden, so entstehen Crotonylchlorid, -bromid und -jodid. Beim Allylalkohol ist die Reaktion langsamer und gibt geringere Ausbeuten. Die erhaltenen Derivate reagieren in der Kälte unter Bildung von Äther, Sulfiden, Säureestern des Crotonyls. — Man kann deswegen Crotonylchlorid, -bromid und -jodid als zwischen den gesättigten Alkyljodiden und Derivaten der entsprechenden Säuren stehend, betrachten. Für die Propenylgruppen $CH_3.CH=CH-$ ist der elektronegative Charakter ausgesprochener als für die Vinylgruppen CH=CH–. *L. H.*

H. Labbé. Über die Anlagerung des Natriumbisulfits an Doppelbindungen[2]. — Die Versuche ergaben, daß aromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Seitenketten, wie z. B. das

[1] Compt. rend. 128, 736–739. — [2] Bull. soc. chim. [3] 21, 1077–1080.

Styrol, C_6H_5–CH=CH_2, durch eine wässerige Lösung von *Natriumbisulfit* auch bei längerem Kochen kaum angegriffen werden, viel leichter die Alkohole. Dargestellt wurden die Doppelverbindungen des *Zimtalkohols*, des *Geraniols* und des *Citronellols*, durchweg weiße, zerfließliche, in Alkohol schwer lösliche Salze. Noch leichter als die Alkohole werden die Säuren angegriffen. *Zimtsäure* geht schon nach mehrstündigem Kochen mit Natriumbisulfitlösung vollständig in die Doppelverbindung $C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_2.COONa$ oder $C_6H_5.CH_2.CH(SO_3Na).COONa$ über. Wahrscheinlich hängt die Angreifbarkeit nicht nur mit der Natur der betreffenden Verbindung, sondern auch mit dem Grade ihrer Wasserlöslichkeit zusammen. *Fa.*

W. Ipatjew. Über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf organische Verbindungen, die eine doppelte Bindung enthalten [1]). — Die allgemein üblichen Reaktionen, die Aufschluß über die ungesättigte Natur organischer Verbindungen geben, sind meistenteils da unzulänglich, wo es sich darum handelt, die Stellung der Doppelbindung im Molekül festzustellen. Daher wählt Verfasser das Nitrosylchlorid als Reagens, zumal Versuche von Baeyer [2]) und Thiele [3]) über Terpene mit der Gruppe $>C=C<$ und Untersuchungen von Wallach [4]) über das Chlormethylisopropylketoxim die erfolgreiche Anwendung derselben zur Feststellung der Struktur ungesättigter Verbindungen voraussehen lassen. — *Einwirkung von NOCl auf Äthylenkohlenwasserstoffe.* Die Anlagerung von NOCl an gem.-Dimethyläthyläthylen. Angewandt wird die Methode von Wallach [5]), da diejenige von Thiele [6]) nicht zum Ziele führt. Der Kohlenwasserstoff (2,8 ccm), der aus Bromhexylen bezw. Dimethylpropylcarbinol hergestellt wird, wird in Amylnitrit (4 ccm) gelöst und tropfenweise mit rauchendem HCl (2,8 ccm) versetzt. Aus Essigsäureäthylester kristallisiert das entstandene Oxim in schön ausgebildeten farblosen Prismen vom Schmelzp. 77 bis 78°. Sie sind in Benzol leicht, in Alkohol schwerer und in Ligroin sehr wenig löslich. Nach dem Erwärmen mit starker HCl reduzieren sie Fehlingsche Lösung. Das Chlor wird schon durch Kochen mit alkoholischem $AgNO_3$ abgespalten. Wir haben es somit hier mit *Chloräthylisopropylketoxim*, $(CH_3)_2.CCl.C(C_2H_5):N(OH)$, zu tun. Entsprechend entsteht aus gem.-Diäthylmethyläthylen [erhalten aus Triäthylcarbinol [7])] *Chlor-gem.-diäthylacet-*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 426—441. — [2]) Ber. **27**, 442; JB. f. 1894, S. 1719. — [3]) Ber. **27**, 452; JB. f. 1894, S. 763. — [4]) Ann. Chem. **245**, 246; JB. f. 1888, S. 888. — [5]) l. c. — [6]) l. c. — [7]) Vergl. Saytzeff, J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 141; JB. f. 1898, S. 859.

oxim, $(C_2H_5)_2.CCl.C(CH_3):N(OH)$, schiefe Prismen vom Schmelzp. 57 bis 59°. Gem.-Methyläthylmethyläthylen gibt mit NOCl *Chlor-gem.-methyläthylacetoxim*, $(CH_3C_2H_5)CClC(CH_3):N(OH)$, Schmelzp. 66 bis 67°. Methylpropyläthylen[1], $CH_3.CH_2.CH{=}CH.CH_3$, enthält das Komplex $-CH{=}CH-$ und liefert mit NOCl ein nicht kristallisierendes Öl, das anfangs blau ist, dann gelb wird. Ebenso gibt Diamylen, dargestellt aus 1 Tl. Dimethyläthylcarbinol und 2 Tln. H_2SO_4 50 Proz., ein gelbes Öl und enthält daher weder die Gruppe $>C{=}C<$ noch $>C{=}CH-$. Analog ergibt Isopropyläthylen nur ein flüssiges Reaktionsprodukt. Die nähere Untersuchung dieser Öle behält Verfasser sich vor. — *Einwirkung von NOCl auf gem.-disubstituierte Allyläthyläther*[2]). Aus gem.-Dimethylallyläthyläther (6 ccm) mit Amylnitrit (8 ccm) und rauchendem HCl (5 ccm) entsteht der Ketonalkohol, $(CH_3)_2.CCl.C(CH_2OC_2H_5):N(OH)$, farblose Kristalle vom Schmelzp. 79,5 bis 80,5°. Gem.-Diäthylallyläthyläther gibt die Verbindung $(C_2H_5)_2.CCl.C(CH_2OC_2H_5):N(OH)$, farblose Prismen vom Schmelzp. 88 bis 89°. Aus gem.-Methyläthylallyläthyläther entsteht die analoge Verbindung $(CH_3C_2H_5).CCl.C(CH_2OC_2H_5):N(OH)$, Schmelzp. 67 bis 69°. — *Einwirkung von NOCl auf gem.-disubstituierte Allylmalonsäureester*[3]). Aus gem.-Dimethylallylmalonsäureester entsteht eine bei 85 bis 87° schmelzende Ketonsäure, $(CH_3)_2.CCl.C[CH_2.CH(COOC_2H_5)_2]:N(OH)$, Prismen. Gem.-Diäthylallylmalonsäureester gibt die Verbindung $(C_2H_5)_2.CCl.C[CH_2.CH(COOC_2H_5)_2]:N(OH)$, Schmelzp. 94 bis 96°, gut ausgebildete Prismen. Es werden somit kristallisierte Chlorisonitrosoverbindungen nur dann erhalten, wenn die Ausgangsprodukte die Gruppe $>C-CH_2-$ enthalten, unabhängig davon, was für Kohlenwasserstoffradikale diese Gruppe umgeben. Dasselbe gilt von Terpenen. Die Verbindungen, die die Gruppe $>C{=}C<$ enthalten, geben Chlornitrosoverbindungen, doch ist noch nicht möglich festzustellen, wie weit diese Regel verallgemeinert werden darf. Diese Reaktion ist bequem auszuführen und erfordert wenig Material. — Sämtliche angeführte Verbindungen wurden analysiert. *Lj.*

Eug. Bamberger. Notizen[4]). — Bei mehrstündigem Kochen von *α-Naphtylamin* mit Essigsäureanhydrid entstehen neben dem *α*-Acetnaphtalid vom Schmelzp. 159° ganz beträchtliche Mengen des *Diacetylderivats*, $C_{10}H_7.N(C_2H_3O)_2$. Es schmilzt bei 128 bis 129° und kristallisiert aus Alkohol oder Ligroin bei langsamer

[1]) Ann. Chem. 135, 141. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 323. — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. 32, 1803—1810.

Ausscheidung in prachtvollen, glasglänzenden, rhombischen Säulen, welche von Grubenmann kristallographisch untersucht wurden. *β-Naphtylamin* und *Anilin* liefern bei derselben Behandlung viel weniger Diacetylderivat. — Die Hinsbergsche Methode zur *Trennung primärer und sekundärer Basen durch Benzolsulfonierung* ist bei asymmetrischen Alkylphenylhydrazinen mit Vorsicht anzuwenden. *As. Methylphenylhydrazin* gibt beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Ätzlauge neben dem normalen, alkalilöslichen Reaktionsprodukt $C_6H_5.N(CH_3).NH(SO_2C_6H_5)$ alkaliunlösliches *Dibenzolsulfonylmethylphenylhydrazin*, $C_6H_5.N(CH_3).N(SO_2.C_6H_5)_2$. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in glänzend weißen, harten Prismen vom Schmelzp. 169 bis 170°. Auch in Benzol ist es leicht löslich, schwer in Ligroin. Das *Äthylphenylhydrazin* verhält sich analog gegen Benzolsulfochlorid. Das alkalilösliche *Monoderivat* bildet weiße, bei 96° schmelzende Nadeln, sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin. *Dibenzolsulfoäthylphenylhydrazin* bildet aus Ligroin weiße, gezackte Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 141°. Schüttelt man die verdünnte alkalische Lösung des *Benzolsulfomethylphenylhydrazins* (s. o.) mit Benzoylchlorid, so entsteht ein *Diacylderivat*, $C_6H_5.N(CH_3).N(SO_2C_6H_5)(COC_6H_5)$, aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzp. 119° kristallisierend. — Zum *Nachweis von Hydroxylamin* eignet sich folgendes Verfahren. Die zu prüfende Lösung wird mit überschüssigem Natriumacetat vermischt und mit einer Spur Benzoylchlorid etwa eine Minute lang geschüttelt. Hierauf setzt man etwas verdünnte Salzsäure und einige Tropfen Eisenchloridlösung zu, worauf die violettrote Färbung der *Benzhydroxamsäure* auftritt. Die Reaktion kann indessen durch Anwesenheit gewisser Substanzen verhindert werden. — *p-Nitrophenylhydrazin* eignet sich sehr gut zum *Nachweis* und zur *Abscheidung* von *Aldehyden* und *Ketonen*. Beispielsweise bildet das, bis jetzt nicht bekannte, *Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazin*, $CH_2:N_2H.C_6H_4.NO_2$, aus Benzol moosartig gruppierte, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 181 bis 182°, schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser. — Das *Massenwirkungsgesetz*, angewendet auf schwache Elektrolyte, läßt sich sehr schön in folgender Weise demonstrieren. Eine etwas Natriumnitrit, Jodkalium und Stärke enthaltende Lösung wird auf zwei Reagenzgläser *A* und *B* verteilt. Zu *A* gibt man einige Tropfen Essigsäure, etwa mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünnt, zu *B* ebenfalls einige Tropfen Essigsäure, in gleicher Weise mit konzentrierter Ammoniumacetatlösung verdünnt. *A* wird sofort blau, *B* bleibt längere Zeit farblos. — Die Umwandlung

von *Phenylhydrazin* in *Diazobenzol* läßt sich folgendermaßen zeigen. Man löst ein wenig Phenylhydrazin und etwas *α-Naphtylamin* in Eisessig und gibt einige Körnchen Quecksilberoxyd hinzu; fast momentan erscheint die intensiv violettrote Farbe des *Phenylazonaphtylamins.* — Reines *Benzil* gibt (nach Mitteilung von R. Scholl) mit alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung. Setzt man aber etwas *Benzoin*, welches im ungereinigten Benzil häufig vorhanden ist, hinzu, so entsteht sofort eine Violettfärbung, welche beim Schütteln mit Luft verschwindet, nach kurzem Stehen oder Erwärmen aber wieder erscheint. Wahrscheinlich ist die violette Verbindung eine Art Chinhydron, welches durch den Luftsauerstoff zu Benzil oxydiert wird. Die Reaktion kann zum Nachweis sowohl von Benzil als von Benzoin dienen. *Fa.*

Julius Precht. Beiträge zur Kenntnis des Entwickelungsvermögens aromatischer Verbindungen [1]). — Verfasser beobachtete, daß *Diamidooxydiphenyl* auch in saurer Lösung Bromsilberplatten entwickelt, und wies nach, daß die zweite, nicht in p-Stellung zur OH-Gruppe befindliche NH_2-Gruppe das Entwickelungsvermögen bedingt. *Pyrogallolaldehyd* besitzt die Eigenschaft zu entwickeln nur in Lösungen mit Alkalihydroxyden. Die Erscheinung, daß die Einführung einer neuen Gruppe, hier der Aldehydgruppe, die Eigenschaft zu entwickeln in diesem Grade verändert, war bisher nur für die Carboxylgruppe beobachtet worden. *Wt.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Additionsprodukte, welche die Gruppen mit entwickelnden Eigenschaften mit den Aminen und Phenolen bilden [2]). — Während die *Amine der Fettreihe* in Verbindung mit *Phenolentwicklern* Substanzen bilden, welche das latente Bild ohne Alkalizusatz zu entwickeln vermögen, geben die aromatischen *Monoamine* und die *Diamine* ohne entwickelnde Eigenschaften ebenso wie die *Pyridinbasen* mit Phenolentwicklern Stoffe, deren Lösungen in Wasser oder wässerigem Alkohol kein Entwickelungsvermögen besitzen. Dagegen entwickeln die Verbindungen der *Diamine* mit entwickelnden Eigenschaften mit den ein- oder mehrwertigen Phenolen das latente Bild ohne Zusatz kohlensaurer Alkalien oder von Sulfit. Das *Phenylhydrazin* verhält sich Phenolen gegenüber wie ein nichtentwickelndes Diamin. Der Unterschied zwischen den Ver-

---

[1]) Arch. f. wiss. Photogr. 1, 44—45; Ref. Chem. Centr. 70, I, 909. — [2]) Bull. de la soc. franç. de Photographie 1899, S. 31—38; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1140—1141.

bindungen der entwickelnden Amine mit den Phenolen und den Verbindungen der nichtentwickelnden Amine mit den gleichen Phenolen erklären die Verfasser durch die Annahme, daß die Vereinigung in allen diesen Verbindungen durch die Gruppen des Phenols erfolgt, derart, daß, wenn die beiden Amidogruppen in o- oder p-Stellung, welche Träger des Entwickelungsvermögens sind, nicht in der neuen Verbindung existieren, diese deshalb das latente Bild ohne Alkalizusatz nicht zu entwickeln vermögen. *Wt.*

Berthelot. Über eine allgemeine Methode zur Bestimmung verschiedener einfacher Körper in organischen Verbindungen [1]). — Es wird daran erinnert, daß die Verbrennung organischer Substanzen in der calorimetrischen Bombe mit Hilfe von auf 25 Atm. komprimiertem Sauerstoff alle Bestandteile dieser Verbindungen in einen zur quantitativen Bestimmung geeigneten Zustand überführt. Sehr einfach ist die Bestimmung des *Kohlenstoffs* als Kohlensäure, schwieriger diejenige des *Wasserstoffs* als Wasser und des *Stickstoffs* als Gas. Im ersteren Falle muß die Bombe auf dem Wasserbade erhitzt und der Wasserdampf abgesaugt werden, im zweiten wirkt der Umstand, daß der angewandte Sauerstoff nicht frei von Stickstoff ist, erschwerend. *Schwefel* und *Phosphor* werden in Schwefelsäure und Phosphorsäure übergeführt, was in manchen Fällen durch Zusatz einer gewissen Menge Campher oder Naphtalin vor der Verbrennung erleichtert wird. Das *Chlor* wird in Form von Salzsäure bestimmt. Um etwaige Reste unveränderten Chlors zu reduzieren, wird vor der Verbrennung eine wässerige Lösung von arsenigsaurem oder schwefligsaurem Natrium in die Bombe gebracht. Bei der Bestimmung des *Broms* ist außerdem tüchtiges Schütteln nötig, um entstandenes Wasserstoffperbromid sicher zu reduzieren. Zur Bestimmung des *Jods* als Jodsilber läßt man die gesamten Gase durch eine Lösung von schwefliger Säure oder Alkalisulfit streichen. Die *Metalle* hinterbleiben entweder als Oxyde oder Carbonate, oder wie z. B. *Silber* und *Quecksilber*, im metallischen Zustande. Im letzteren Falle muß der kleine Platin- durch einen Tontiegel ersetzt werden. Nur das *Eisen* kann nicht auf diese Weise bestimmt werden wegen der zur Entzündung dienenden Eisenspirale. Die obigen Methoden finden sich ausführlich beschrieben in Berthelots Buch: Traité pratique de Calorimetrie chimique. *Fa.*

Amand Valeur. Über die Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen [2]). — Bei der Verbrennung organischer

[1]) Compt. rend. 129, 1002—1005. — [2]) Daselbst, S. 1265—1266.

Substanzen in der calorimetrischen Bombe setzt man, wenn *Chlor* und *Brom* bestimmt werden sollen, anstatt arsenigsauren oder schwefligsauren Natriums [1]) besser konzentrierte Ammoniaklösung zu, welche sowohl Salzsäure als freies Chlor in Salmiak überführt, so daß nachher eine volumetrische Bestimmung des Chlors möglich ist. Zur Bestimmung des *Jods* setzt man anstatt Ammoniak konzentrierte Kalilauge zu, aus welcher man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das Jod in eine Jodkaliumlösung abdestilliert. Letztere wird alsdann mit Natriumthiosulfat titriert. Kontrollbestimmungen in Chloranilsäure, p-Brombenzoësäure, Dibromanthracen, Tetrajodäthylen (Dijodoform) gaben gute Resultate. *Fa.*

Fr. Bolm. Reinigungsapparat für den bei Verbrennungen benutzten Luft- und Sauerstoffstrom [2]). — Der Apparat besteht aus zwei, in einem Holzkasten montierten Röhrensystemen, eines für Luft, eines für Sauerstoff, die Beschickung aus konzentrierter Schwefelsäure, Natronkalk und calciniertem Chlorcalcium oder anstatt des letzteren calciniertem Kupfervitriolbimsstein. Eine Zeichnung veranschaulicht die Anordnung. *Fa.*

Francis G. Benedict und Olin F. Tower. Über die Anwendung von komprimiertem Sauerstoff bei der organischen Elementaranalyse und von Natronkalk bei der Kohlensäurebestimmung [3]). — *Komprimierter Sauerstoff* in Stahlflaschen ist heute in hoher Reinheit — vor allen Dingen frei von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen — im Handel zu haben. Seine Anwendung bei der Elementaranalyse wird empfohlen. Zur Regulierung des Gasstroms ist eine besondere Vorrichtung nötig, welche, wie überhaupt die ganze Apparatur und Arbeitsweise, ausführlich beschrieben wird. Als Absorptionsmittel für Kohlensäure wird die Kalilauge durch Natronkalk übertroffen, wenn letzterer in folgender Weise dargestellt wird. 1 kg käufliches Ätznatron wird in einem eisernen Kessel mit 500 bis 600 ccm Wasser behandelt und in die noch heiße Masse 1 kg grob gepulverten Ätzkalkes unter Umrühren rasch eingetragen. Das erkaltete Produkt ist in gut verschlossenen Flaschen aufzubewahren. *Fa.*

F. W. Streatfeild und Lewis Eynon. Über die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in flüchtigen organischen Flüssigkeiten [4]). — Das zugeschmolzene Glasröhrchen mit der flüchtigen Substanz wird nicht direkt in die Verbrennungsröhre gebracht,

---

[1]) Vergl. das vorangehende Referat. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 289—290. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 389—398. — [4]) Chem. News 79, 50—51.

sondern in ein Reagenzrohr aus dickem Glas, welches etwas Quecksilber enthält und einerseits mit dem Gasometer, andererseits mit der Verbrennungsröhre in Verbindung steht. Das Zerbrechen des Röhrchens geschieht durch einen Glasstab, welcher durch eine Öffnung des das Reagenzrohr verschließenden Kautschukstopfens gasdicht bewegt werden kann. So werden Verluste vermieden und die Verbrennung ist gleichmäßig. Die Anordnung des kleinen *Apparats* ist durch Zeichnung veranschaulicht. Eine Verbrennung von *Petroläther* ergab sehr gute Resultate. *Fa.*

O. F. Tower. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Substanzen [1]). — Eingehende Versuche ergaben, daß Amidoverbindungen, z. B. *Harnstoff*, *Hippursäure*, *p-Toluidin*, bei der Verbrennung mit Kupferoxyd keinerlei Stickstoffoxyde liefern, welche durch konzentrierte Schwefelsäure und Natronkalk absorbiert werden, so daß in solchen Fällen das Vorlegen einer Kupferspirale überflüssig ist. Von den untersuchten Nitroverbindungen: *Nitranilin*, *Dinitrobenzol* und *Pikrinsäure* gab nur die letztere wägbare Mengen von Stickstoffoxyden, in der Hauptsache Salpetersäure, an die obigen Reagenzien ab. Somit empfiehlt sich in diesem speziellen Falle die Anwendung einer Kupferspirale, deren Oxydation dadurch zu vermeiden ist, daß nach jeder Verbrennung der Sauerstoff aus dem Rohr durch Luft entfernt wird. Salpetrige Säure mag bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen zuweilen entstehen, ist aber unschädlich, da sie weder durch konzentrierte Schwefelsäure noch durch Natronkalk absorbiert wird. *Fa.*

C. C. L. G. Budde und C. V. Schon. Über eine elektrolytische Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen [2]). — Die gepulverte Substanz wird in einem durch Zeichnung erläuterten Apparat mit anhydridhaltiger Schwefelsäure gemischt und alsdann die Zersetzung durch einen elektrischen Strom bewerkstelligt. Die Methode ist billig und erfordert außer Schwefelsäure keine weiteren Zusätze. Bei *Alkaloiden* gibt sie höhere Resultate als das übliche Kjeldahl-Verfahren, bei *Harnsäure*, *Cyanursäure* und bei cyklischen Verbindungen mit mehr als einem Stickstoffatom im Ring ist sie nicht anwendbar. *Fa.*

Ernst Täuber. Über die Prüfung schwefelhaltiger organischer Substanzen auf Stickstoff [3]). — Bei der Prüfung organischer Substanzen auf Stickstoff durch Schmelzen mit metallischem *Kalium*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 596—605. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 344—348. — [3]) Ber. 32, 3150—3154.

ist der von O. Jacobsen[1]) empfohlene Zusatz von *Eisenpulver* vollständig zu verwerfen, weil letzteres als Überträger des atmosphärischen Stickstoffs wirken kann. Es genügt, einen größeren Überschuß von Kalium zu nehmen als bei Abwesenheit von Schwefel. *Fa.*

Paul Bourcet. Nachweis und colorimetrische Bestimmung kleiner Jodmengen in organischen Substanzen[2]). — Die zerkleinerte Substanz wird mit verdünnter Kalilauge befeuchtet, bei 100° getrocknet, wiederum zerkleinert und mit Ätzkali in einem Eisen- oder Nickeltiegel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert, mit Kalilauge wieder schwach alkalisch gemacht und durch wiederholten Zusatz von Alkohol, Filtrieren u. s. w. vom Kaliumsulfat größtenteils befreit. Schließlich wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand schwach geglüht, in möglichst wenig Wasser gelöst und in dieser Lösung colorimetrisch das *Jod* bestimmt. $^1/_{30}$ mg Jod, gemischt mit 100 g jodfreien Zuckers, ließ sich nach der obigen Methode quantitativ bestimmen. *Fa.*

Rob. Henriques. Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen[3]). — Die Substanz wird in heiße, konzentrierte Salpetersäure eingetragen und der Verdunstungsrückstand mit Soda und Salpeter geschmolzen. Die Methode ist in erster Linie für Kautschuk bestimmt, für leichtflüchtige Substanzen und bei sehr geringen Mengen von Schwefel ist sie nicht zu empfehlen. *Fa.*

Berthelot. Über die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen[4]). — Verfasser weist darauf hin, daß er die von Filiti[5]) vorgeschlagene Methode schon vor längerer Zeit[6]) angegeben hat. *Fa.*

Ch. Marie. Über die Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen[7]). — Um bei der Bestimmung des Phosphors zugeschmolzene Röhren zu vermeiden, wird die organische Substanz durch Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure (15 bis 20 ccm auf 1 g Substanz) auf dem Wasserbade und Zufügen von gepulvertem Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rötung (5 bis 6 g auf 1 g Substanz) zerstört. Der Permanganatüberschuß wird durch Natrium- oder Kaliumsulfit, die überschüssige Salpetersäure durch Kochen beseitigt und in der so erhaltenen Lösung in üblicher Weise die Phosphorsäure bestimmt. *Fa.*

---

[1]) Ber. 12, 2318; JB. f. 1879, S. 761 f. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 554—556. — [3]) Chemikerzeit. 23, 869; Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 802. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 513. — [5]) Vergl. diesen JB., S. 838. — [6]) Vergl. Berthelot, André und Matignon, Ann. chim. phys. [6] 22, 173; JB. f. 1891, S. 2509. — [7]) Compt. rend. 129, 766—767.

A. Halenke. Die Verwendung der Kjeldahlschen Methode zur Zerstörung der organischen Substanz bezw. zum sicheren Nachweise verschiedener Metalle in Nahrungs- und Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen [1]. — Um z. B. *Äpfelschnitte* auf *Zink* zu prüfen, werden 50 g Substanz mit 175 ccm konzentrierter Schwefelsäure und etwa 1 g gelbem Quecksilberoxyd ungefähr acht Stunden lang erhitzt. Der so von organischen Substanzen befreite Rückstand wird in Wasser gelöst und in dieser Lösung, nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, in üblicher Weise das Zink bestimmt. *Fa.*

O. Schweissinger. Über Filtration mit Kieselguhr [2]. — Verfasser schlug vor, die in der Technik vielfach gebrauchte Klärung vermittelst *Kieselguhrs* auch für die Filtration durch Öl getrübter Flüssigkeiten, bakterienhaltiger Brunnen- und Flußwasser, wie anderer bakterientrüber Flüssigkeiten und endlich auch in der Harnanalyse zu verwenden, um vollkommen klare Filtrate zu erhalten. Bei schwachgefärbten Flüssigkeiten ist allerdings eine große Vorsicht geboten, da Kieselguhr die Eigenschaft hat, einzelne Farbstoffe aus wässeriger Lösung auf sich niederzuschlagen. So erhält man bei der Filtration durch Fuchsin oder Methylenblau schwachgefärbter Lösungen durch Kieselguhr farblose Flüssigkeiten. *Wt.*

C. G. Hopkins. Die elektrische Glühlampe als Wärmequelle bei der Ätherextraktion [3]. — Es wird eingehend beschrieben und durch eine Zeichnung veranschaulicht, wie bei einer Anordnung von 20 Soxhletapparaten die Beheizung durch 5 Glühlampen von je 32 Kerzenstärken (Spannung 110 Volt) bewirkt werden kann. *Fa.*

A. E. Shuttleworth und B. Tollens. Methode und Apparat zur Veraschung pflanzlicher und tierischer Stoffe [4]. — Die Verfasser haben einen Apparat aus Platin konstruiert, in welchem eine Substanz unter Zusatz von essigsaurer Kalklösung in weniger als vier Stunden ohne Schmelzung und Verflüchtigung verascht werden kann. Die erhaltene Asche wird in dem Apparate selbst gewogen, und auf diese Weise Gewichtsveränderungen durch die Feuchtigkeit der Luft vermieden. Die noch vorhandene Kohlensäure kann in dem Apparate selbst bestimmt werden. *Wt.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 128—132. — [2]) Pharm Centr.-H. 40, 87—88; Ref. Chem. Centr. 70, I, 704. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 645—647. — [4]) J. f. Landw. 47, 173—200; Ref. Chem. Centr. 70, II, 144—145.

Verbindungen der Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe.

A. Wolkow und B. Menschutkin. Über die Darstellung von Grenzkohlenwasserstoffen [1]). — Nach Besprechung der einschlägigen Literatur gehen Verfasser zur Beschreibung ihrer eigenen Versuche über. Als Ausgangsmaterial zur bequemen und schnellen Darstellung reiner Grenzkohlenwasserstoffe wählen sie die Jodüre der letzteren, die ja leicht zugänglich sind, und behandeln sie mit Magnesiumpulver und Kupfersulfat in alkoholischer Lösung. Auf Wasser wirkt letzteres Gemisch ein wenig zersetzend ein. Kupfersulfat kann besser weggelassen werden, da die Reaktion auch so unter starker Wärmeentwickelung glatt von statten geht und ein reineres Produkt liefert. Methan kann so wegen des niedrigen Siedepunktes des Jodürs nicht dargestellt werden. Dem so erhaltenen Äthan, Propan und Isobutan ist stets etwas Wasserstoff beigemengt. Weit besser eignet sich die Behandlung der Jodüre mit Zinkstaub und Wasser, deren Mengenverhältnisse durch folgende Reaktionsgleichungen gegeben sind: $2\,RJ + 2\,Zn = Zn{<}^{R}_{R} + Zn J_2$; $Zn{<}^{R}_{R} + 2\,H_2O = Zn{<}^{OH}_{OH} + 2\,RH$. Das durch Elementaranalyse festgestellte Verhältnis von C zu H in den so dargestellten Methan, Äthan, Propan, Butan entspricht vollkommen der Theorie (Fehlergrenze 1 : 0,01). Letztere Methode eignet sich gut für Vorlesungsversuche. *Lj.*

A. Daniel und P. Pierron. Verhältnis der spezifischen Wärmen in einigen gesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen [2]). — Für das Verhältnis *C/c* der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zu derjenigen bei konstantem Volumen wurden folgende Werte gefunden: *Methan* 1,27, *Äthan* 1,213 bezw. 1,225, *Propan* 1,153, *Isobutan* 1,108. *Fa.*

P. Barruell. Über den Erstarrungspunkt der Paraffine [3]). — Zwei Glasröhrchen werden zu Kapillaren von 8 bis 10 cm Länge

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1009—1015. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 801. — [3]) Monit. scientif. [4] 13, I, 173.

ausgezogen und die letzteren mit dem geschmolzenen *Paraffin* vollgesaugt. Hierauf werden sie samt einem Thermometer in ein enges Becherglas eingehängt, welches seinerseits in einem weiteren Becherglas hängt. Beide Bechergläser werden bis zur gleichen Höhe mit destilliertem Wasser beschickt, dessen Temperatur etwas höher ist als der vermutete Erstarrungspunkt. Der Punkt, bei welchem das in den Kapillaren enthaltene Paraffin im Verlauf der langsamen, durch die Luft nicht beeinflußten Abkühlung undurchsichtig wird, läßt sich durch das Wasser hindurch sehr gut beobachten. Die Anordnung ist durch eine Zeichnung verdeutlicht. *Fa.*

W. Markownikoff. Die Einwirkung von Salpeterschwefelsäuremischung und Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe [1]). — Die Einwirkung starker Salpetersäure auf die *Paraffine* mit tertiärem Wasserstoff fängt schon einige Grad über Null an und wird bald, wenn man nicht abkühlt, sehr stürmisch. Die normalen Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Die Reaktion wird durch Erhitzen bedeutend erleichtert und hauptsächlich auf die Kohlenstoffatome mit sekundären Wasserstoffatomen gerichtet. Die quaternären Paraffine werden bei gewöhnlicher Temperatur langsam, aber leichter als normale, angegriffen, und beim Vorhandensein von sekundären Wasserstoffatomen wird die nitrierende oder oxydierende Wirkung der Salpetersäure hauptsächlich auf diese gerichtet. Die Einwirkung der Nitroschwefelsäure ist überhaupt bedeutend mäßiger und alle Paraffine können damit sogar etwas erwärmt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Als Oxydationsprodukte entstehen mit Salpetersäure hauptsächlich Kohlensäure und Fettsäuren, deren Zusammensetzung gemäß derjenigen der Kohlenwasserstoffe variiert. In untergeordneten Quantitäten bilden sich auch zweibasische Säuren und in kleinen Mengen noch Nitrosäuren und Polynitrokohlenwasserstoffe. Das Verhalten der *Naphtene* zu Nitroschwefelsäure und starker Salpetersäure ist vollständig dem der Paraffine ähnlich. Die vorstehenden Angaben wurden durch Versuche mit *Diisopropyl*, *Diisobutyl*, *Dimethylpropylmethan*, *Diisoamyl*, *Trimethyläthylmethan*, *Tetramethylmethan* und *Pentamethylen* erhärtet. Aus Diisobutyl wurde eine geringe Menge einer *tertiären Nitroverbindung*, in rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 87 bis 88° kristallisierend, erhalten, aus Dimethylpropylmethan das bei 95°

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 556—571; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 47—54, 530—534; vergl. auch Young und Francis, JB. f. 1898, S. 845.

schmelzende *Trinitrodimethylpropylmethan*, $(CH_3)_2C(NO_2){-}C(NO_2)_2{-}CH_2{-}CH_3$ (?), ferner Essig-, Oxal- und Bernsteinsäure. *Fa.*

W. Markownikoff. Einwirkung von Salpetersäure und Nitroschwefelsäure auf verschiedene Grenzkohlenwasserstoffe [1]. — Unter *Grenzkohlenwasserstoffen* versteht Verfasser außer Paraffinen auch die Polymethylene und die kondensierten Polymethylene (Dinaphtene u. s. w.). Allgemein werden die tertiären Wasserstoffatome größtenteils leichter ersetzt als die sekundären und die letzteren leichter als die primären. Die *Paraffine* der allgemeinen Formeln $R_2CH.CHR_2$ und $RCHR_2$, in welchen R ein normales Alkyl bedeutet, werden durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,535 bei 0° nur langsam angegriffen, aber schon beim Schütteln außerhalb der Kältemischung energisch oxydiert. Es entstehen hauptsächlich Essigsäure und Kohlensäure, in geringer Menge auch Oxalsäure. *Diisobutyl* liefert außerdem *Isobuttersäure*, *Diisoamyl* eine höhere Fettsäure. Die *normalen Paraffine* sind bei gewöhnlicher Temperatur gegen starke Salpetersäure beständig. Von den *Isoparaffinen* der Formel CR_4 wird das *Trimethyläthylmethan* bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen, aber immerhin beträchtlich stärker als das normale Hexan. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, welches vom Verfasser als eine Lösung von *Nitroschwefelsäure*, $SO_2(OH)(O.NO_2)$, in überschüssiger Schwefelsäure betrachtet wird, greift *Paraffine* bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verschiedene tertiäre Paraffine erst bei 43 bis 85° an. Von den *Polymethylenen* ist das *Hexanaphten* gegen Salpetersäure ebenso beständig wie normales Hexan. Auch seine Homologen werden erst beim Erhitzen oxydiert unter Bildung von zweibasischen Säuren derselben Kohlenstoffzahl. Die *Isonaphtene (Methyl- und Dimethylpentamethylen, Methyl- und Dimethylhexanaphten)* werden durch konzentrierte Salpetersäure ohne Erwärmen energisch angegriffen, wobei aus demselben Kohlenwasserstoff verschiedene zweibasische Säuren, vorwiegend Bernsteinsäure und Glutarsäure, entstehen. *Fa.*

M. Konowalow. Die Nitrierung in zugeschmolzenen Röhren und offenen Gefäßen. Die Trennung der Mononitroverbindungen von den Dinitroverbindungen. [VI. Mitteilung [2]]. — Zu den schon mitgeteilten Beobachtungen [3] über die Nitrierung in zugeschmolzenen Gefäßen fügt Verfasser hinzu, daß zur Herstellung von Mono-

[1] Ber. 32, 1441—1445; vergl. das vorangehende Referat. — [2] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 57—69. — [3] Daselbst 25, 389, 472, 509; 26, 68, 421; JB. f. 1893, S. 638; f. 1894, S. 769, 1279.

nitroverbindungen zumeist eine Salpetersäure von 1,075, eine Temperatur von 100 bis 110° und eine Einwirkungsdauer von acht bis zehn Stunden genügen, was jedesmal durch Vorversuche ermittelt werden muß. Nur bei Kohlenwasserstoffen, die keine CH- oder CH_2-Gruppe enthalten, muß die Konzentration der Säure bis 1,2 und die Temperatur auf 130° gesteigert werden. Bei Anwendung konzentrierter Säure und hoher Temperatur entstehen leicht Di- und Polynitroverbindungen, auch Verlängerung der Erhitzungsdauer unter gleichzeitiger Konstanterhaltung der Konzentration der Säure wirken in dieser Richtung. Was die Nitrierung in offenen Gefäßen anbetrifft, so wirkt die Säure 1,075 mit Erfolg auf die Kohlenwasserstoffe ein, die sich mit derselben Säure im zugeschmolzenen Rohr bei 100° nitrieren lassen. Es werden entsprechende Versuche mit Äthylbenzol und Diphenylmethan gemacht. Für eine gute Mischung des Reaktionsgemisches durch zweckentsprechende Rührer muß Sorge getragen werden. Sowohl in zugeschmolzenen Röhren, als auch in offenen Gefäßen ergeben normale Kohlenwasserstoffe hauptsächlich sekundäre, Isokohlenwasserstoffe tertiäre Nitroverbindungen, was durch Nitrierung von Normalheptan, Octan und Diisobutyl bewiesen wird. Nebenbei entstehen auch primäre Nitroverbindungen. Die vom Verfasser erhaltenen Ausbeuten sind weit kleiner, als die von Worstall[1]). Die Trennung der Mono- und Dinitroverbindungen kann erfolgen: 1. durch fraktionierte Destillation, eventuell im Vakuum, 2. durch Wasserdampfdestillation, wenn nötig mit überhitztem Wasserdampf, und 3. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Verbindungen in organischen Lösungsmitteln (Petroläther). Verfasser trennt nach dem ersten Verfahren das Mononitrooctan vom Dinitrooctan, das noch näher untersucht werden soll. *Lj.*

Sydney Young. Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf die Paraffine und andere Kohlenwasserstoffe als ein Reinigungsmittel für normale Paraffine[2]). — *Chlorsulfonsäure* wirkt in der Kälte auf die *normalen Paraffine* viel weniger ein als auf die *Isoparaffine*, die *Methylderivate der Polymethylene* und *Benzol*, ebenso auf die *Polymethylene* weniger als auf ihre Methylderivate. *Normales Octan* aus *Erdöl* zeigte $d_4^0 = 0,7421$ und den Siedep. 125,2 bis 127,0° (bei 760 mm Druck), nach dreimaliger Behandlung mit Chlorsulfonsäure $d_4^0 = 0,71956$ und den Siedep. 125,75 bis 125,95°. (Synthetisches normales Octan aus Octyljodid hat

[1]) Amer. Chem. J. 20, 202, 216, 664; JB. f. 1898, S. 893. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 172—175.

d_4^0 = 0,71848 und den Siedep. 125,75°.) *Normales Heptan* aus Erdöl zeigte nach zweimaliger Behandlung mit Chlorsulfonsäure eine Erniedrigung der Dichte d_4^0 von 0,7402 auf 0,7223, des Siedepunktes von 98 bis 102° auf 99,1 bis 99,6°. (Normales Heptan aus Pinus sabiniana hat d_4^0 = 0,70048 und den Siedep. 98,45°.) Indessen ist die Behandlung natürlich mit Verlusten verbunden. *Fa.*

R. A. Worstall. Die Absorption von Methan und Äthan durch rauchende Schwefelsäure [1]). — Reines *Methan* aus Jodmethyl gab bei elftägiger Behandlung mit rauchender Schwefelsäure 45,4 Proz. seines Volumens an dieselbe ab, der Rest in weiteren drei Monaten noch 26,3 Proz. Die Schwefelsäure hatte sich kirschrot gefärbt. Methan aus Naturgas verlor in 17 Tagen 24,3, in weiteren drei Monaten noch 6,6 Proz. Der Unterschied wird hauptsächlich durch Temperatur- und Druckdifferenzen bedingt. *Äthan* verlor in 17 Tagen 70,5, in weiteren drei Monaten noch 17,8 Proz. Bei der *Gasanalyse* sollte daher methanhaltiges Gas nicht länger als eine Stunde, äthanhaltiges nicht länger als 15 Minuten mit rauchender Schwefelsäure in Berührung bleiben. *Fa.*

Wilfrid Irwin. Bestimmung der Dampfspannung der kondensierbaren Kohlenwasserstoffe im Steinkohlengas und deren Beziehung zur Frage der Naphtalinabscheidungen und der Anreicherung mit Benzol [2]). — Die Bestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß Bimssteinstücke mit der betreffenden Substanz getränkt und in ein U-Rohr gebracht wurden, durch welches alsdann Luft strich. Aus dem Volumen der letzteren und der Gewichtsabnahme der Röhre wurden folgende Spannungen (bei 15°) berechnet: *Benzol* 61, *Toluol* 19,4, *Xylole* 6,3, *Cumole* 1,5, *Naphtalin* 0,03 mm. Ein Vergleich mit dem durchschnittlichen Gehalt des Leuchtgases an den obigen Kohlenwasserstoffen ergab, daß letzteres nicht mit *Naphtalin* übersättigt ist und daß daher die Naphtalinausscheidungen lediglich auf Temperaturschwankungen zurückzuführen sind, sowie ferner, daß nur etwa 22½ Proz. des Leuchtgases mit den niedriger siedenden Kohlenwasserstoffen gesättigt sind, so daß für Carburierungsmittel noch Raum genug vorhanden ist. Von diesen Mitteln ist das *Benzol* allen anderen vorzuziehen. *Fa.*

J. Rose-Innes und Sydney Young. Über die thermischen Eigenschaften des normalen Pentans [3]). — Die Arbeit ist rein

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 245—250. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 109—110. — [3]) Phil. Mag. [5] **47**, 353—367; **48**, 213—214; Chem. News **79**, 262; vergl. JB. f. 1898, S. 847.

physikalischen Inhalts und behandelt die Beziehungen zwischen Temperatur, Druck und Volumen des *normalen Pentans*. *Fa.*

W. Markownikoff. Über die quaternären Paraffine CR_4 [1]). — Durch Nitrieren der Fraktion 49 bis 50° des russischen Erdöls wurde ein bei 165 bis 166° siedendes Nitroderivat erhalten, dessen Oxim sich in *Pinakolin*, $(CH_3)_3C.CO.CH_3$ (Siedep. 105 bis 106° bei 742 mm Druck, $D_0^0 = 0{,}8209$), überführen ließ. Der obiger Nitroverbindung zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff ist somit *Trimethyläthylmethan*, $(CH_3)_3C(C_2H_5)$. Zu seiner Reindarstellung wurde die Fraktion 50 bis 51° wiederholt mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,235 bei 100° nitriert und der Rückstand mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 gekocht. Es siedet unter 139 mm Druck bei 48,5°, $D_0^0 = 0{,}6646$. Wahrscheinlich ist es auch dem von S. Young [2]) aus dem amerikanischen Petroleum isolierten *Pentamethylen* beigemischt. Die *Nitroverbindung* $(CH_3)_3C.CH(NO_2).CH_3$ siedet unzersetzt bei 167,5 bis 167,8° (Druck 748 mm), ist kristallinisch, schmilzt bei 40°, riecht nach Campher, ist leicht sublimierbar und in Alkohol und Petroläther leicht löslich. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure gibt sie ein bei 101,5 bis 102,5° siedendes *Amin*, dessen *Chlorhydrat* in Wasser sehr leicht löslich ist und in kleinen, bei 245° noch nicht schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das *Chloroplatinat* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet kurze, dicke, vierseitige, orangegelbe Prismen. Das *Chloraurat* ist schwerer löslich und bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 186 bis 187°. Das *Oxim* kristallisiert aus Alkohol in Prismen, aus Petroläther in ziemlich großen Tafeln; Schmelzp. 76 bis 78°, Siedep. 171,6° (Druck 748 mm). *Synthetisches Trimethyläthylmethan* zeigte den Siedep. 49,6 bis 49,7° und $D_0^0 = 0{,}6662$; $D_0^{20} = 0{,}6488$. Im reinen Zustande wird es durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,235 erst bei 110° angegriffen, in Mischung mit Pentamethylen wird es dagegen schon bei 100° zu einem beträchtlichen Teile nitriert. *Tetramethylmethan*, $C(CH_3)_4$, liegt wahrscheinlich in einer gasförmigen, bei 90° siedenden Fraktion des russischen Erdöls vor. *Fa.*

K. Charitschkow. Über die Heptane der Grosnyschen Naphta [3]). — Verfasser destilliert die Benzinfraktion der Grosnyschen Naphta von 84 bis 100° und fängt die einzelnen Fraktionen von 2° zu 2° auf. Indem er das spezifische Gewicht einer jeden

---

[1]) Ber. 32, 1445—1449. — [2]) JB. f. 1898, S. 847, 849. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 552—554.

bestimmt, erhält er für dasselbe bei der Fraktion 90 bis 93° ein Minimum, das er sich im Einklang mit der Meinung Aschans entgegen Markownikoff durch das Vorhandensein eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe erklärt, der bei 90 bis 93° siedet und dessen spezifisches Gewicht niedriger als das der höher siedenden ist. Verfasser gelingt es, durch wiederholte fraktionirte Destillation der Fraktion 90 bis 93°, nachheriges Behandeln mit dem Nitriergemisch und darauffolgendes Reinigen mit rauchender H_2SO_4 u. s. w., einen Kohlenwasserstoff zu isolieren, der bei 90,5 bis 91,5° siedet, $d^{15}_{15} = 0,7158$. Seine Zusammensetzung entspricht nach Analyse und Dampfdichte der Formel C_7H_{16}. Somit haben wir es hier mit einem *Isoheptan* zu tun. Normalheptan ist nur wenig vorhanden. *Lj.*

K. W. Charitschkow. Zur Charakteristik der chemischen Zusammensetzung der Grosnyschen Naphta [1]). — Nachgewiesen wird vom Verfasser im Benzin der Grosnyschen Naphta die Gegenwart von Thiophen und beträgt der Gehalt annähernd 1 Tl. C_4H_4S in 10000000 Tln. Benzin. Auch Schwefelverbindungen mit den Eigenschaften der Mercaptane sind vorhanden. Das Abfallen des spezifischen Gewichts der Fraktionen des Benzins einerseits ließ auf die Gegenwart einer großen Menge von Isoheptan schließen [2]), andererseits findet Verfasser, daß die Fraktionen zwischen 29 und 35° vollkommen gleiche Zusammensetzung haben und schließt daraus auf das Vorhandensein eines Gemisches zweier isomerer Pentane; Isopentan konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden. In der Fraktion 80 bis 82° wird Hexanaphten mit wenig Hexan gefunden. Bei der Nitrierung der Fraktion 82 bis 89° werden 40 Proz. Dinitrobenzol erhalten, was Verfasser sich durch das Vorhandensein größerer Mengen von Tetrahydrobenzol erklärt. Ebenso gibt die Fraktion 96 bis 105° bis zu 35 Proz. Dinitrotoluol. Auch die Gegenwart von Hexamethylen und Hexahydrotoluol könnte die Bildung dieser großen Mengen Dinitroverbindungen bedingen. Verfasser behält sich die Aufklärung dieser Frage vor. Jedenfalls unterscheiden sich die Naphtaarten der verschiedenen Gegenden nur quantitativ voneinander und nicht qualitativ. *Lj.*

W. Rudneff und S. Langowoi. Über Grosnysche Naphta [3]). — Nach den Untersuchungen der Verfasser unterscheidet sich die *Grosnysche Naphta* von der aus Baku wesentlich dadurch, daß sie bei gleichen Siedepunkten der Destillate, sowie bei gleichen

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 655—658. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Gorny Žurnal **98**, III, 231—237; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 312.

Dampfdichten einen viel geringeren Reibungskoeffizienten hat, als letztere. Sie ist daher zur Gewinnung von Schmierölen unbrauchbar. *Wt.*

G. Krämer und A. Spilker. Das Wachs der Bacillariaceen und sein Zusammenhang mit dem Erdöl[1]). — Gelegenheit zur Untersuchung des obigen Wachses gab ein in der Uckermark gelegener, vor vielen Jahren abgelassener See, dessen Boden unter einer Torfdecke eine bis zu 14 m mächtige Schicht „Seeschlick" trägt, welcher laut mikroskopischer Untersuchung als ein großes Leichenfeld von *Bacillariaceen* zu betrachten ist. Der Seeschlick wurde mit Salzsäure ausgekocht, wobei Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen und noch nicht näher untersuchte organische Säuren in Lösung gehen und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Es resultierte eine im Aussehen mit dem *Erdwachs* vollkommen übereinstimmende Substanz, schwarzbraun, fettglänzend, von asphaltartigem Bruch, bei 50 bis 70° schmelzend. Asche 2,42, S 0,97, C 73,5, H 10,9 bis 11,5 Proz. Durch kalte Salpetersäure wird sie kaum angegriffen, beim Erwärmen gehen bis zu 38 Proz. in Lösung. Der Rückstand gibt nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol ein gelblichweißes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 79°, wahrscheinlich identisch mit dem *Leken*[2]). Während das Erdwachs durch alkoholische Lauge kaum angegriffen wird, ist das *Diatomeenwachs* bis auf 10 Proz. einer harzartigen Substanz verseifbar. Auch bei der Druckdestillation verhält sich das letztere anders, indem es außer *Erdölkohlenwasserstoffen* auch Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Wasser liefert. Es scheint somit eine mehr esterartige, den Pflanzenwachsen nahestehende Verbindung zu sein. Die anorganischen Bestandteile des Seeschlicks stimmten in ihrer Zusammensetzung mit den mineralischen Begleitsubstanzen des galizischen Erdwachses ziemlich überein. Die Verfasser nehmen daher an, daß der überwiegende Teil des *Erdöls* seinen *Ursprung* dem *Diatomeenwachs* und in zweiter Linie dem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung daraus entstandenen *Erdwachs* verdankt. *Fa.*

Sigmund Stransky. Der Flammpunkt des Petroleums[3]). — Nach den Versuchen des Verfassers besitzt das *Petroleum* den größten Leuchtwert, d. h. brennt am längsten mit konstanter Lichtemission, welches vollständig frei von über 300° siedenden Anteilen ist. Die allmähliche Erhöhung des Flammpunktes des

---

[1]) Ber. 32, 2940—2959. — [2]) Vergl. Beilstein und Wiegand, JB. f. 1883, S. 1764. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 5, 229—233.

Petroleums ist daher nach Ansicht des Verfassers wohl erstrebenswert, aber als rein wirtschaftliche Frage von der Entwickelung des Marktes für die eventuellen reinen Abfallprodukte abhängig. Denn um gutes, hochtestiges Petroleum herzustellen, müßten nicht nur die leichtesten und entflammbarsten Anteile, sondern auch die schwersten Fraktionen eliminiert werden, da das Verhältnis der leichtsiedenden zu den hochsiedenden Anteilen den Leuchtwert des Petroleums bedingt. Für diese Nebenprodukte müßte aber erst ein Absatz geschaffen werden, da die leichteren Fraktionen nicht mehr als Benzine, die schwereren noch nicht als Misch- oder Schmieröle verwandt werden können. *Wt.*

D. Holde. Über die Entflammbarkeit der leicht entzündlichen Destillationsprodukte des Rohpetroleums [1]). — Verfasser hat gemeinsam mit R. Pelgry das Verfahren der Flammpunktsbestimmung im Abelschen Petroleumprüfer modifiziert und die von ihm bestimmten Flamm- und Brennpunkte verschiedener Flüssigkeiten (Alkohol, Benzol, Petroleumbenzin, Ligroinputzöl, Leuchtpetroleum, Sicherheitsöl, Putz- und Schmieröle) tabellarisch zusammengestellt. *Wt.*

V. J. Ragosin. Die rationelle Destillation und Verarbeitung von Roherdölen verschiedener Provenienz [2]). — Verfasser hat umfassende Untersuchungen über die rationelle Destillation und Verarbeitung von *Roherdölen* angestellt, aus welchen er den Schluß zieht, daß aus jedem frisch erbohrten schweren *Erdöl*, sowie aus jedem schweren Rückstande eines leichten Erdöls sich unbedingt *harte Erdölpeche*, *Ozokerite*, *Paraffin* und *Schmieröle* gewinnen lassen. Der Rest, mit Ausnahme der bereits abdestillierten üblichen Produkte, läßt sich in Petroleum oder pechfreien Masut überführen. *Wt.*

Ettore Cecchi-Mengarini. Untersuchung einiger italienischer Erdöle [3]). — Die drei untersuchten Proben stammten von *Salsomaggiore* und *Ozzano Taro* bei Parma, sowie von *Vallica* bei Piacenza. Die physikalischen Eigenschaften waren sehr verschieden. Die Ausbeute an *Leuchtöl* (Fraktion 150 bis 270°) betrug durchschnittlich 39,1 Proz. gegen 35 Proz. beim russischen und 75 Proz. beim amerikanischen Erdöl. Auch in seinem sonstigen Verhalten gleicht das italienische Erdöl dem russischen. *Fa.*

F. C. Thiele. Texas-Petroleum [4]). — Die verschiedenen neuen Vorkommen von *Erdöl* in *Texas* werden beschrieben unter Mit-

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 151—152. — [2]) Daselbst, S. 128—134, 147—151, 161—166. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 460—470. — [4]) Amer. Chem. J. 22, 489—493.

teilung einer Reihe von Analysen. Das Texasöl unterscheidet sich von dem pennsylvanischen durch seinen Gehalt an *asphaltartigen Stoffen*, welche sich nach Zusatz von *Zinnchlorid* abscheiden. Es ist reich an Stickstoff und Schwefel und wahrscheinlich animalischen Ursprungs. Die Begleitwässer enthalten *Sulfate* und oft sogar freie Schwefelsäure, was bisher nie beobachtet wurde. *Fa.*

Siegfried Friedländer. Zur Bestimmung des Schwefels im Petroleum [1]). — Verfasser beschrieb einen von Ohlmüller konstruierten Apparat zur Bestimmung des *Schwefels* im *Petroleum*. Die Bestimmung desselben geschieht durch Überführung der aus dem Petroleum erhaltenen Schwefelprodukte vermittelst Kaliumpermanganats in saurer Lösung in Schwefelsäure und Wägen derselben als Baryumsulfat. *Wt.*

Siegfried Friedländer. Über die Methoden, den Schwefelgehalt des Petroleums zu bestimmen [2]). — Nach Besprechung aller für den obigen Zweck gemachten Vorschläge wurde in drei verschiedenen Petroleumsorten der Schwefel bestimmt nach den Methoden von Heusler [3]), Engler [4]), Kissling [5]), Ohlmüller [6]). Es zeigte sich, daß die vier Methoden hinsichtlich der Genauigkeit ihrer Resultate völlig gleichwertig sind. Die Verbrennung dauert bei der Methode Ohlmüller nur 25 bis 30 Minuten, bei Heusler und Kissling etwa 2 Stunden, bei Engler 4 bis 5½ Stunden. Trotzdem wird — unter Berücksichtigung aller Umstände — die Englersche Methode in erster Linie empfohlen. *Fa.*

G. Filiti. Über die Bestimmung des Schwefels in rumänischen Erdölen [7]). — Es wird für den obigen Zweck die Verbrennung der Substanz mit Sauerstoff in der *kalorimetrischen Bombe* empfohlen. Der *Schwefel* wird vollständig zu Schwefelsäure oxydiert, die erhaltene Lösung kann direkt mit Chlorbaryum gefällt werden. In verschiedenen Proben *rumänischen Erdöls* wurden 0,12 bis 0,24 Proz. Schwefel gefunden. *Fa.*

A. Lidow. Die Schwefelbestimmung im Naphta [8]). — Verfasser schlägt vor, die Schwefelbestimmung im Naphta ebenso auszuführen wie diejenige in den Steinkohlen. Eine gewogene Menge (1 g) Naphta löst er in Äther und versetzt die Lösung mit 30 g eines Gemisches von Soda und Salpeter. Nach Verdunsten des

---

[1]) Arb. Kaiserl. Ges.-Amts **15**, 365—372; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 406—407. — [2]) Chem. Ind. **22**, 343—349. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1895, S. 285; JB. f. 1895, S. 2887. — [4]) Chemikerzeit. **20**, 197; JB. f. 1896, S. 2195. — [5]) Chemikerzeit. **20**, 199; JB. f. 1896, S. 2195. — [6]) Arb. Kaiserl. Ges.-Amts **15**, 366; vergl. das vorangehende Referat. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 338—341. — [8]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 567—570.

Äthers wird die Masse nach und nach in eine glühende Platinschale gebracht und darin verbrannt. Die Schmelze löst man in Wasser, säuert sie mit Salzsäure an und bestimmt nun die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit $BaCl_2$. Diese bequeme und schnelle Methode liefert genügend genaue Resultate, wie Beleganalysen erweisen, und ist daher in Betriebslaboratorien der Cariusschen und Englerschen[1]), sowie der von Filiti vorgeschlagenen Verbrennung in der calorimetrischen Bombe[2]) vorzuziehen. *Lj.*

H. Guttmann jun. und Chemisches Laboratorium Dr. Herzfeld und Beer in Berlin. Verfahren zum Löslichmachen von Petroleum in Spiritus. [D. R.-P. Nr. 101414][3]). — Durch Zusatz von Benzol, eventuell auch noch Naphtalin, wird *Petroleum in Spiritus* leicht *löslich.* *Sd.*

John Wood Leadbeater in Leeds, England. Verfahren zur Herstellung einer Petroleumkomposition für Brennzwecke. [D. R.-P. Nr. 104622][4]). — Sägemehl wird mit *Petroleum* oder anderen Mineralölen, Mineralölabfällen und dergleichen getränkt und mit einer aus Stearinsäure oder einer anderen Fettsäure und Harz zusammengesetzten Masse gleichzeitig mit gebranntem Kalk vermengt. Durch Vermischen mit Kohlenklein und anderen Brennstoffen können auch feste Brennmaterialien in Form von Briketts u. s. w. hergestellt werden. *Sd.*

A. Künkler. Über Flamm- und Brennpunktsbestimmungen von Mineralschmierölen[5]). — Die Bestimmungen können in einem offenen Tiegel vorgenommen werden, die Differenzen verschiedener Beobachtungen betragen meist nicht mehr als 3° C. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden, dem auch eine Zeichnung beigefügt ist. Übrigens sind Flamm- und Brennpunkt auf die Schmierfähigkeit eines Öls ohne Einfluß. *Fa.*

Richard Kissling. Zur Bestimmung des Flamm- und Zündpunktes von Schmierölen[6]). — Es wird ein Apparat zur Bestimmung der obigen Konstanten beschrieben, welcher einfacher ist als derjenige von Pensky-Martens, und welcher außerdem den Übelstand vermeidet, daß bei Flammpunkten über 250° infolge des Luftzuges das Flämmchen erlischt. *Fa.*

J. Treumann. Die Flammpunktsbestimmungen von hochsiedenden Erdöldestillaten[7]). — Verfasser polemisiert gegen

[1]) Wischin, Vademecum des Mineralölchemikers. Braunschweig 1896, S. 112. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 339. — [3]) Patentbl. 20, 115. — [4]) Daselbst, S. 711. — [5]) Chemikerzeit. 23, 166—169. — [6]) Daselbst, S. 800—801. — [7]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 855—867; Ref. Chem. Centr. 70, I, 369.

A. Martens und D. Holde[1]) über den Gebrauchswert des geschlossenen Pensky-Martensschen *Flammpunktsprüfers*, dessen Verwendung er für unnötig kompliziert erklärt, da durch die Praxis die genügende Sicherheit und Übereinstimmung der Flammpunktsprüfung im offenen Tiegel erwiesen ist. *Wt.*

D. R. Steuart. Die Oxydation der Mineralöle[2]). — Die *Mineralöle* sind, wie Verfasser durch eine große Zahl von Versuchen nachweist, nicht unoxydierbar, trotzdem dies öfters angenommen wird. Durch die Luft allein und durch das Licht allein werden sie zwar nicht verändert, wohl aber durch die gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht. Die Veränderungen bei der Oxydation zeigt am besten ein Beispiel. Ein *Leuchterdöl* vom spez. Gew. 0,740 wurde in einer mit Watte lose verschlossenen Flasche ein Jahr lang unters Fenster gestellt. Es hatte sich ein nahezu farbloser, in Alkohol vollständig löslicher, sauer reagierender Niederschlag vom spez. Gew. 1,0425 abgesetzt, welcher sich beim Stehen an der Luft braun färbte. Das spezifische Gewicht des Öls war auf 0,794 gestiegen, die Bromabsorption von 46,3 auf 30,6 gesunken. Durch Behandlung mit verdünnter Natronlauge sank das spezifische Gewicht wieder auf 0,780, durch Destillation auf 0,747, durch Waschen mit Wasser auf 0,787. Das Wasser enthielt Ameisensäure, Essigsäure und andere Säuren. Das mit Wasser gewaschene Öl gab an Natronlauge nicht nur Säuren, sondern auch neutrale Öle ab. Ein regelmäßiges Produkt der Oxydation von Mineralölen scheint eine geringe Menge Wasser zu sein. Die höher siedenden *Schmieröle* verhalten sich ähnlich wie die Leuchtöle. *Fa.*

Otto Hering in Berlin. Verfahren zur Darstellung basischer Öle. [D. R.-P. Nr. 102533][3]). — Durch Auflösen von organischen Basen in Mineralölen oder fetten Ölen oder Sättigen derselben mit Ammoniakgas (oder auch beides gleichzeitig) werden *Rostschutzmittel* erhalten, welche einerseits keinerlei Feuchtigkeit enthalten, andererseits zufolge ihrer Zusammensetzung imstande sind, bereits vorhandene Ursachen zur Rostbildung zu beseitigen. *Sd.*

Gustav Gartzke in London. Schmiermittel. [D. R.-P. Nr. 102459][4]). — Durch Vermischen von Eisenglanz mit Mineralöl, vegetabilischem oder tierischem Fett wird ein *Schmiermittel* erhalten, welches zufolge der Beweglichkeit und Verschiebbarkeit des Eisenglimmers eine gleichmäßige Schmierschicht bildet. *Sd.*

---

[1]) Mitt. Techn. Vers.-Anst. Berlin 1898, S. 160. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 239—246. — [3]) Patentbl. **20**, 355. — [4]) Daselbst.

Dordtsche Petroleum Maatschappy in Amsterdam. Verfahren zur Herstellung von Farben. [D. R.-P. Nr. 101 068][1]. — In Grisee (Java) wird ein trocknendes braunes Mineralöl von sirupartiger Konsistenz, welches sich mit salzigem Wasser emulsionsartig mischt, gewonnen. Das gereinigte Öl soll als *Grundmaterial* für die Herstellung von *Farben* Verwendung finden. *Sd.*

Ernst Schliemann in Hamburg. Herstellung einer wachsartigen Masse aus Paraffinen und Harzen. [D. R.-P. Nr. 101 222][2]. — Eine *unveränderliche*, *plastische*, *knetbare Masse* von wachsartigem Aussehen wird erhalten durch Einpressen von atmosphärischer Luft in die auf ungefähr 90° erhitzte geschmolzene Mischung von Paraffin oder ähnlichen Kohlenwasserstoffen mit Harz, solange noch eine Ausscheidung von unlöslichem Harz stattfindet. Nach einem weiteren Patent desselben unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 102 363][3] werden statt Luft andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, chlorsaures Kalium, Permanganat und andere verwendet, wodurch die Herstellung bei gleicher Qualität der Ware billiger und einfacher ist. *Sd.*

S. F. und H. E. Peckham. Die Schwefelbestimmung in Bitumen[4]. — Wenn Hodgson[5] in *Asphalten* nach verschiedenen Methoden einen verschiedenen *Schwefelgehalt* fand, so liegt dies einerseits an der Natur der Asphalte, welche sehr variable Gemische darstellen und den Schwefel in verschiedener Form enthalten, andererseits an mangelnder Sorgfalt beim Arbeiten. Schmelzen mit Soda und Salpeter liefert sehr gut übereinstimmende Resultate, wenn vor der Fällung der Schwefelsäure Kieselsäure, Eisenoxyd und Tonerde und eventuell auch der Kalk in bekannter Weise entfernt werden. Die Ausführung des Verfahrens wird eingehend beschrieben. *Fa.*

Edgar v. Boyen in Hamburg-Steinwärder. Verfahren zur Herstellung von „Montanwachs" aus bituminöser Braunkohle. [D. R.-P. Nr. 101 373][6]. — Durch das aus der grubenfeuchten Braunkohle gewonnene, auf 300° erhitzte Bitumen wird auf 250° überhitzter Wasserdampf geleitet. Nach mehrfacher Dampfdestillation erhält man eine wachsgelbe, kristallinische Substanz, das *Montanwachs*; dasselbe besteht aus einer Säure und einem ungesättigten Kohlenwasserstoff. *Sd.*

---

[1] Patentbl. 20, 97. — [2] Daselbst, S. 82. — [3] Daselbst, S. 324. — [4] Amer. Chem. Soc. J. 21, 772—776. — [5] JB. f. 1898, S. 855. — [6] Patentbl. 20, 97.

Wm. C. Day. Gewinnung von Asphalt aus tierischen und pflanzlichen Stoffen im Laboratorium [1]). — Ein Gemisch von frischen *Fischen* und von *Fichtenholz* (teilweise in Form von Sägemehl) wurde aus einer eisernen Retorte destilliert. Neben viel Wasser ging ein gelblichrotes und ein nahezu schwarzes Öl über. Von den entwässerten Ölen wurden die bis ungefähr 425° flüchtigen Anteile abdestilliert. Der Rückstand zeigte nach dem Erkalten eine auffallende Ähnlichkeit mit einem in Utah natürlich vorkommenden *Asphalt*, dem *Gilsonit*, sowohl, was das Aussehen, als auch die chemische Zusammensetzung, die Löslichkeitsverhältnisse und das übrige Verhalten betrifft. Analog ergaben die Fische und das Holz, für sich allein destilliert, Produkte, welche stark an zwei andere Asphaltvorkommen in Utah: *Elaterit* und *Nigrit* erinnerten. An den experimentellen Teil schließen sich theoretische Erörterungen über die *Entstehung der Bitumina*, wobei sich Verfasser der Ansicht Peckhams, daß dabei auch der *Wasserdampf* eine Rolle spielt, anschließt. *Fa.*

Ludwig Hatschek in Vöklabruck, Ober-Österr. Verfahren zur Herstellung von wasserdichter Dach- und Isolierpappe. [D. R-P. Nr. 101 435] [2]). — Reiner Asphalt (nicht Asphaltteer) wird mit dem Fasermaterial in einem Mischapparate innig gemischt, wie gewöhnlicher Stoff zu *Pappe* verarbeitet und dann auf gewärmten Kalanderwalzen getrocknet. Das Bitumen teilt sich hierbei dem ganzen Fasermaterial gleichmäßig mit. *Sd.*

K. Chanitschkoff. Über ein neues Antiseptikum zum Imprägnieren von Schwellen [3]). — Während Naphta und verschiedene Derivate und Rückstände derselben sich als durchaus untauglich als Antiseptika erwiesen haben, fand Verfasser, daß *Kupfersalze der Naphtensäuren* in hohem Grade antiseptisch wirken, und daß auch freie *Naphtensäuren* in Nährmitteln vollständig die Entwickelung von Mikroorganismen hindern. Das zum Imprägnieren benutzte Salz wird aus den alkalischen Petroleumreinigungsrückständen durch Umsetzung mit wässeriger Kupfersulfatlösung erhalten und in einer Operation in Gasolin gelöst. Dieses saure Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich und wirkt nebenbei noch wegen seiner Zähigkeit als Cement für die Holzfaser. *Wt.*

N. J. Demjanow. Über die Einwirkung von Salpetersäureanhydrid und Untersalpetersäure auf Alkylene [4]). — Leitet man

---

[1]) Amer. Chem. J. **21**, 479—499; Frankl. Inst. **148**, 205—226. — [2]) Patentbl. **20**, 140. — [3]) Inžener **98**, 453—458; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 438. — [4]) Annales de l'Institut Agronomique de Moscou [4] **4**, 155—217; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 1064.

Alkylen und Untersalpetersäure durch Äther, so erhält man *Äthylennitrosit*, $C_2H_4N_2O_3$, in glänzenden, nadelförmigen, pseudomonoklinen, bei 116 bis 117° unter Zersetzung schmelzenden, in den organischen Solventien sehr wenig, in Wasser nicht löslichen Kristallen. Wird dasselbe mit Zinn und Salzsäure reduziert, so erhält man *Äthylendiamin*. Bei der Einwirkung von Salpetersäureanhydrid auf *Äthylen* im Kältegemisch entsteht bei 114 bis 116° siedender *Äthylenglycolsalpetersäureester*, $C_2H_4N_2O_6$, welcher bei der Reduktion Acetaldehyd, Äthylendiamin und die Verbindung $CH_2OH-CH_2NH_2$ liefert. Das beim Behandeln von *Trimethyläthylen* mit Salpetersäureanhydrid sich bildende *Amylennitrosat* schmilzt bei 97°. Wirkt Salpetersäureanhydrid auf *Tetramethyläthylen* ein, so entstehen je nach der Einwirkungsart die *Körper* $C_6H_{12}N_2O_4$, $C_6H_{12}N_2O_5$ und $C_6H_{12}N_2O_6$, von denen nur die beiden ersteren beim Behandeln von *Tetramethyläthylen* mit Untersalpetersäure erhalten werden. Die *Verbindung* $C_6H_{12}N_2O_4$ erscheint in pseudomonoklinen, bei 170 bis 180° sublimierenden Kristallen; das entsprechende *Amin* bildet ebenfalls pseudomonokline Kristalle, schmilzt bei 10°, siedet unter 254 mm Druck bei 160 bis 161° und hat das spez. Gew. 0,9028. Die bei 88 bis 89° schmelzende *Verbindung* $C_6H_{12}N_2O_5$ ist von den Körpern $C_6H_{12}N_2O_4$ und $C_6H_{12}N_2O_6$ kristallographisch durchaus verschieden. Die *Verbindung* $C_6H_{12}N_2O_6$ gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure *Pinakonhydrat*, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *Pinakolin* und Ammoniak und wird auch beim Behandeln von *Tetramethyläthylenoxyd* mit Salpetersäureanhydrid erhalten. Aus *Dimethyläthylen*, $CH_3-CH=CH-CH_3$, und Salpetersäureanhydrid entsteht eine *Verbindung* $(C_4H_8N_2O_3)_2$, welche farblose, pseudomonokline, in Wasser unlösliche, bei 133 bis 134° schmelzende Prismen bildet. Unter anderen Bedingungen erhält man ein schwer zu reinigendes Produkt, welches bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure im flüchtigen Anteile *Methyläthylketon* und eine *Verbindung* $CH_3-CH(OH)-CO-CH_3$, im nichtflüchtigen Anteile bei 86° schmelzendes und bei 189 bis 190° siedendes *Tetramethylpyrazin* gibt. Diese Verbindung entsteht auch bei der Reduktion des Einwirkungsproduktes von Untersalpetersäure auf Dimethylenäthylen. *Wt.*

G. Gustavson. Über die Nichtbildung von Propylen bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid[1]). — Die Angabe von Wolkoff und Menschutkin[2]),

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 302—307. — [2]) JB. f. 1898, S. 858.

daß sich bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf *Trimethylenbromid* auch *Propylen* bilde, ist unrichtig, dagegen bildet sich beim Bromieren des *Trimethylens* auch *Propylenbromid* nach folgenden Gleichungen: $C_3H_6 + Br_2 = C_3H_5Br + HBr$; $C_3H_5Br + HBr = C_3H_6Br_2$. Da das Propylenbromid leichter reduziert wird, als das Trimethylenbromid, so kann man letzteres durch partielle Reduktion von ersterem befreien. Statt dessen kann man auch gut fraktioniertes Trimethylenbromid (Siedep. 164,5 bis 165°) direkt zur Darstellung von reinem Trimethylen benutzen, nur müssen die ersten Anteile des erhaltenen Gases, welche ja ohnehin Luft enthalten, beseitigt werden. *Fa.*

G. Gustavson. Über die Reinheit des durch Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid erhaltenen Trimethylens [1]). — Der Inhalt der Abhandlung deckt sich im wesentlichen mit demjenigen einer in deutscher Sprache erschienenen und im vorangehenden Referat besprochenen Arbeit. *Fa.*

S. Tanatar. Zur Frage betreffs der Umwandlung des Trimethylens in Propylen [2]). — Gegenüber Menschutkin und Wolkoff [3]) wird die Behauptung, daß *Trimethylen* beim Erhitzen in *Propylen* übergeht, aufrecht erhalten. Die Vermutung, daß das zu den früheren Versuchen [4]) verwendete Trimethylen schon von Hause aus viel Propylen enthielt, wird zurückgewiesen, dagegen darauf hingedeutet, daß das von Menschutkin und Wolkoff verwendete Trimethylen *Propan* enthielt, welches mit eiskaltem Brom ebenfalls Propylenbromid liefert. Auch Trimethylen, das außer durch Chamäleonlösung auch noch durch Brom gereinigt ist, gibt beim Erhitzen ein Gas, das in Wasser ziemlich löslich ist, auf Chamäleon widerum energisch einwirkt und beim Einleiten in Schwefelsäure auch Isopropylalkohol liefert. Die abweichenden Resultate von Menschutkin und Wolkoff sind wahrscheinlich einem verschiedenen Grade der Erhitzung zuzuschreiben. — Später wurde gefunden, daß sich *Trimethylen* und *Propylen* dadurch trennen lassen, daß man das Gemisch rasch durch abgekühltes Brom leitet. Während das Propylen absorbiert wird, geht das Trimethylen fast unverändert durch und kann immer aufs neue durch das Erhitzungsrohr geleitet werden, bis es beinahe vollständig in Propylen bezw. Propylenbromid umgewandelt ist. *Fa.*

Berthelot. Studien über das Trimethylen [5]). — Für die Art von Isomerie, wie sie beim *Trimethylen* und *Propylen* vorliegt,

[1]) Compt. rend. 128, 437—438. — [2]) Ber. 32, 702—705, 1965—1967. — [3]) JB. f. 1898, S. 858. — [4]) JB. f. 1896, S. 624. — [5]) Compt. rend. 129, 483—491.

welche beide bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber thermochemisch sehr verschieden sind, wird die Bezeichnung *dynamische Isomerie* vorgeschlagen. Das Trimethylen ist gewöhnlich durch Propylen verunreinigt [1]), letzteres findet sich aber fast ausschließlich in den ersten, bei der Darstellung erhaltenen Portionen, die letzten sind so gut wie frei davon. Die Behauptung, das Trimethylen werde durch Brom nicht angegriffen, ist nicht richtig, die Einwirkung ist nur eine viel langsamere als beim Propylen. Das Brom wird bei derartigen Versuchen vorteilhaft in flüssiger Form und in Verbindung mit Wasser (nicht als Bromwasser) verwendet. Bei der Einwirkung von Chlorzink auf *normalen Propylalkohol* entstehen außer gasförmigen auch flüssige Kohlenwasserstoffe. Die ersteren bestehen in der Hauptsache aus Propylen, außerdem enthalten sie Wasserstoff, Propan und am Schluß auch etwas Äthylen, dagegen gar kein Trimethylen. Auch *Isopropylalkohol* liefert mit Chlorzink kein Trimethylen, ebensowenig entsteht letzteres bei der Behandlung der beiden Propylalkohole mit konzentrierter Schwefelsäure. Umgekehrt geht das Trimethylen in Berührung mit Chlorzink beim Erwärmen allmählich in Propylen über. Propylenbromid wird durch Zink bei Gegenwart von Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, Trimethylenbromid erst bei 60 bis 70°. Dies ist zunächst auffallend, erklärt sich aber thermochemisch. Propylen wird durch Erhitzen auf etwa 550° nicht verändert, Trimethylen geht dabei fast quantitativ in Propylen über. Das Trimethylen ist somit viel weniger beständig als das Propylen und sehr geneigt, sich in sein Isomeres zu verwandeln. *Fa.*

W. Markownikoff. Über Methylpentamethylen und seine Derivate [2]). — Früheren Mitteilungen [3]) ist folgendes nachzutragen. *Synthetisches Methylpentamethylen (Methylcyklopentan)*, $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, ist im reinen Zustande eine bewegliche, wasserhelle, nach Petroläther riechende Flüssigkeit. Siedep. 71 bis 73° (759 mm), $d_0^0 = 0{,}76406$, $d_0^{20} = 0{,}7430$. Mit rauchender Salpetersäure (1,55) reagiert es lebhaft schon wenig über 0°, infolge des tertiären Kohlenstoffatoms. *Methylpentamethylen aus Naphta* siedet bei 70 bis 74° und hat $d_{15}^{15} = 0{,}722$ bis 0,735. Es enthält *normales*

[1]) Vergl. Wolkoff und Menschutkin, JB. f. 1898, S. 858, sowie die vorangehenden Referate. — [2]) Ann. Chem. **307**, 335—367. — [3]) Markownikoff und Konowaloff, JB. f. 1895, S. 1506; f. 1897, S. 1081 u. 1727; vergl. auch Zelinsky, JB. f. 1897, S. 1724.

Hexan, von dem es sich durch fraktionierende Destillation nicht trennen läßt. Das von Aschan beim Nitrieren der Fraktion 71° erhaltene Nitrobenzol rührt von Benzol her, welches vorher durch Salpeterschwefelsäure zu beseitigen ist. — *β-Methyladipinsäure* (Siedep. 205 bis 214° unter 15 bis 17 mm) gibt bei der Destillation mit Natronkalk *m-Methylketopentamethylen-1,3 (m-Methylcyklopentanon)*, $CH_3.CH.CH_2.CO.CH_2.CH_2$, in Form von einer angenehm riechenden, in Wasser ziemlich löslichen Flüssigkeit vom Siedep. 143,5° (742 mm), $d_0^0 = 0{,}9314$, $d_0^{20} = 0{,}9144$, $d_{15}^{15} = 0{,}918$. Als Nebenprodukte entstehen kleinere Mengen niedriger und höher siedender, wahrscheinlich auch cyklischer Ketone. Unter den gasförmigen Destillationsprodukten wurden Äthylen, Propylen und *Erythren* in Form der Bromide isoliert. Das Keton liefert zwei stereoisomere *Ketoxime*, $CH_3-CH.CH_2.C(NOH).CH_2.CH_2$, welche beide in hygroskopischen Nadeln kristallisieren und sehr schwer zu trennen sind. Das rechtsdrehende schmilzt bei 87 bis 89,5°, das linksdrehende bei 67 bis 69°. Ersteres gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol *m-Methylamidopentamethylen*, $CH_3.CH.CH_2.CHNH_2.CH_2.CH_2$, eine wasserhelle, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Siedep. 124° (754 mm), $d_0^0 = 0{,}8594$, $d_0^{20} = 0{,}8422$, $d_{20}^{20} = 0{,}8429$. Diese Werte differieren stark mit den Angaben Semmlers[1]), vielleicht hat letzerer ein Gemisch beider Oxime reduziert. Das *Chlorhydrat* bildet eine weiße, feinkörnige Masse, optisch inaktiv, leicht löslich in Wasser. Das *Chloroplatinat* kristallisiert in gelben Blättern oder Tafeln. Das *Benzoylderivat* bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf 250 bis 260° liefert die Amidoverbindung *Methylpentamethylen* mit folgenden Daten: Siedep. 70 bis 72°, $d_0^0 = 0{,}76615$, $d_0^{20} = 0{,}74826$. *m-Methyloxypentamethylen*[2]) *(m-Methylpentamethylenol)*, $CH_3.CH.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2$, aus dem Keton durch Reduktion mit Natrium, ist eine ölige Flüssigkeit vom Siedep. 150 bis 151° (unkorr.), in Wasser sehr wenig löslich. Das aus dem Alkohol dargestellte

---

[1]) JB. f. 1892, S. 1635 f.; f. 1893, S. 756. — [2]) Vergl. Semmler, JB. f. 1892, S. 1636; Looft, JB. f. 1894, S. 1079.

sekundäre m-Jodid, $C_6H_{11}J$, ist schwerer als Wasser und siedet unter schwacher Zersetzung bei 177 bis 179°. Bei der Reduktion mit Zink-Kupfer liefert es *Methylpentamethylen* vom Siedep. 71 bis 72° (759 mm), $d_{\overline{0}}^{0} = 0{,}76406$. Die Nitrierung des letzteren erfolgt am besten mit der Naphtafraktion 70 bis 72° und einer Säure vom spez. Gew. 1,075 bei 115°. Die Nitroprodukte wurden durch Natriumalkoholat (nur ein Viertel der berechneten Menge Natrium) und überschüssige, konzentrierte, wässerige Natronlauge in die sekundären und tertiären Derivate zerlegt. Aus dem unlöslichen Anteil wurde *tertiäres Methylnitropentamethylen*, $CH_3.C(NO_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, isoliert in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit von zugleich campher- und terpentinartigem Geruch, vom Siedep. 92° (40 mm, ohne Zersetzung) bezw. 177 bis 184° (750 mm, mit bedeutender Zersetzung) und vom spez. Gew. $d_{\overline{0}}^{0} = 1{,}0568$, $d_{\overline{0}}^{20} = 1{,}0400$, $d_{\overline{15}}^{15} = 1{,}0453$. Das entsprechende *tertiäre Methylamidopentamethylen* ist in Wasser leicht löslich, riecht stark nach Ammoniak und raucht an der Luft. Siedep. 114° (753 mm); $d_{\overline{0}}^{0} = 0{,}8367$, $d_{\overline{0}}^{20} = 0{,}8197$. Das optisch inaktive *Chlorhydrat* bildet lange, weiße Nadeln, welche über 240° unter teilweiser Sublimation schmelzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_6H_{14}NCl)_2PtCl_4 + H_2O$, kristallisiert in feinen, gelben Blättchen, oder, bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels, in prachtvollen, glänzenden, orangeroten Oktaëdern und Tetraëdern, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther, Zersetzungsp. 220°. Das *Chloraurat* bildet sehr lange, gelbe Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Äther, bei 172 bis 174° unter Zersetzung schmelzend. Das *Bromhydrat* bildet lange Nadeln, das *Bromaurat* große, schwarze Blättchen. *Tertiäres Methylpentamethylenol*, $CH_3.C(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$, entsteht beim Erhitzen des oben beschriebenen Chlorhydrats mit Kaliumnitrit. Nach umständlicher Reinigung siedet der Alkohol bei 135 bis 136° und erstarrt bei 32° kristallinisch. Bei langsamer Abkühlung bildet er lange, durchsichtige Nadeln. Durch Alkalien wird er zersetzt. Bei seiner Destillation entsteht auch ein flüssiges *Isomeres*, dessen Siedepunkt wahrscheinlich bei 130° liegt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure nicht über 85° liefert der Alkohol das *tertiäre Methylchlorpentamethylen*. Es siedet unter teilweiser Zersetzung bei 121 bis 123° (757 mm) bezw. unzersetzt bei 97° (349 mm). Unter

etwas höherem als Atmosphärendruck wird es bei 135° vollständig gespalten. Bei der Überführung des tertiären Amins in den Alkohol (s. o.) entsteht als Nebenprodukt das ungesättigte *Methylcyklopenten*, $CH_3.CH.CH:CH.CH_2.CH_2$, als eine stark riechende Flüssigkeit vom Siedep. 72° (754 mm). Durch Salzsäure wird es vollständig zersetzt. Beim Chlorieren des tertiären Alkohols (s. o.) entsteht auch eine Fraktion 125,5 bis 127°, welche in der Hauptsache aus dem *sekundären Chlorid* (Siedep. 126°) bestehen muß, indem sie unter Salzsäureabspaltung *1,2-Naphtylen*, $CH_3.C:CH.CH_2.CH_2.CH_2$, liefert. — Das *sekundäre o-Methylnitropentamethylen*, $CH_3.CH.CH(NO_2).CH_2.CH_2.CH_2$, aus dem alkalilöslichen Anteil der Nitroprodukte (s. o.) isoliert, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 97,5 bis 99° (40 mm) bezw. 185 bis 186° (758 mm, beträchtliche Zersetzung); $d_0^0 = 1,0462$; $d_0^{20} = 1,0269$. Der Geruch erinnert an Anisöl und Nitrobenzol. Das entsprechende *sekundäre o-Methylamidopentamethylen* ist eine wasserhelle, stark ammoniakalisch riechende, im Geruch an Orcin erinnernde Flüssigkeit vom Siedep. 121 bis 122° (738 mm); $d_0^0 = 0,8179$, $d_0^{20} = 0,8006$. Das *Chlorhydrat* bildet kleine Nädelchen, die bei 100° zerfließen, das *Chloroplatinat* gelbe, wasserfreie Nädelchen vom Zersetzungspunkt 240°. Das *Chloraurat*, $C_6H_{11}NH_3Cl.AuCl_3 + H_2O$, kristallisiert in glänzenden, blaßgelben Blättchen, leicht löslich in Äther und Alkohol. *Fa.*

N. Kursanoff. Über die Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl auf Chlorhexanaphten [1]. — Beim Erwärmen von *Chlorhexanaphten* mit käuflichem Zinkmethyl entsteht als Hauptprodukt in einer Ausbeute von 25 Proz. *Methylnaphten (Methylcyklohexan)*, $C_6H_{11}.CH_3$. Der Kohlenwasserstoff siedet, nach Reinigung mit Salpetersäure, alkalischer Permanganatlösung und metallischem Natrium, unter 752 mm Druck bei 101 bis 102°. $D_0^0 = 0,7804$, $D_0^{20} = 0,7641$. Mit trockenem Brom liefert er *Pentabromtoluol*, $C_6Br_5.CH_3$, aus Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 282 bis 283° kristallisierend. Als Nebenprodukt entsteht auch ein Gas, wahrscheinlich Methan, dagegen kein Naphtylen, C_6H_{10}. Mit Zinkäthyl liefern sowohl *Chlor-* als *Jodhexanaphten*, ersteres in einer Ausbeute von 30 Proz., *Äthylnaphten (Äthylcyklohexan)*, $C_6H_{11}.C_2H_5$,

[1]) Ber. 32, 2972—2974.

Siedep. 132 bis 133° bei 755 mm Druck, $D^0_0 = 0{,}7913$, $D^{20}_0 = 0{,}7772$. Daneben entsteht viel *Naphtylen*, ferner Äthylen und wahrscheinlich Äthan. *Fa.*

Wl. Ipatiew. Über Allenkohlenwasserstoffe [1]). — Behandelt man *gem.-Dimethylallen* (asymmetrisches Dimethylallen), $C(CH_3)_2{=}C{=}CH_2$, oder *Isopren* in essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoffsäure, so entsteht in beiden Fällen *β-gem.-Dimethyltrimethylendibromid*, $(CH_3)_2CBr{-}CH_2{-}CH_2Br$. Dieses liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge einerseits *Methyldivinyl* vom Siedep. 32 bis 33°, andererseits *gem.-Dimethylallyläthyläther*, $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5$, Siedep. 120,5 bis 121,5°, spez. Gew. bei 0° 0,8079. Zur Darstellung von *gem.-Diäthylallen*, $(C_2H_5)_2C{=}C{=}CH_2$, wurde *Diäthylacetessigester* (Siedep. 210 bis 212°) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Diäthylaceton* (Siedep. 135 bis 139°) übergeführt, letzteres unter Kühlung mit Phosphorpentachlorid behandelt und die so erhaltenen Chloride im Rohr 16 Stunden mit alkoholischer Kalilauge auf 150 bis 160° erhitzt. Das auf diese Weise als Hauptprodukt erhaltene Diäthylallen siedet bei 96 bis 98°, sein spez. Gew. bei 0° ist 0,7475. In essigsaurer Lösung mit Bromwasserstoffsäure behandelt, liefert es ein ungesättigtes *Bromid*, $(C_2H_5)_2C{=}CH{-}CH_2Br$, vom Siedep. 50 bis 53° unter 10 mm, 152 bis 154° unter gewöhnlichem Druck und dem spez. Gew. 1,2079 bei 0°, sowie *β-gem.-Diäthyltrimethylenbromid*, $(C_2H_5)_2CBr{-}CH_2{-}CH_2Br$, Siedep. 109 bis 110° bei 10 mm Druck, spez. Gew. bei 0° 1,5799. Das letztere Bromid gibt mit alkoholischer Kalilauge neben einer geringen Menge Diäthylallen *gem.-Diäthylallyläthyläther*, $(C_2H_5)_2C{=}CH{-}CH_2{-}O{-}C_2H_5$, Siedep. 156 bis 158°, spez. Gew. bei 0° 0,8290. — Ganz analog dem gem.-Diäthylallen wurde (gemeinschaftlich mit A. P. Kurdjumow) aus Methyläthylacetessigester *gem.-Methyläthylallen*, $(CH_3)(C_2H_5)C{=}C{=}CH_2$, dargestellt und in Form einer stark lichtbrechenden, durchsichtigen Flüssigkeit vom Siedep. 70 bis 71° und vom spez. Gew. 0,7310 bei 0° erhalten. Mit Bromwasserstoffsäure liefert es hauptsächlich *β-gem.-Methyläthyltrimethylendibromid*, $(CH_3)(C_2H_5)CBr{-}CH_2{-}CH_2Br$, Siedep. 94 bis 96°, spez. Gew. bei 0° 1,6360, letzteres mit alkoholischer Kalilauge *gem.-Methyläthylallyläthyläther*, Siedep. 140 bis 143°, spez. Gew. bei 0° 0,8208, daneben aber nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff, sondern *Äthyldivinyl*, $CH_2{=}C(C_2H_5){-}CH{=}CH_2$, vom Siedep. 72 bis 74°. Auch das *Trimethylallen* wurde mit Bromwasserstoffsäure behandelt und das erhaltene

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 517—542; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 323—349.

Trimethyltrimethylenbromid, $(CH_3)_2CBr-CH_2-CHBr-CH_3$, durch alkoholische Kalilauge in *Trimethylallyläthyläther*, $(CH_3)_2C=CH-CH(CH_3)-OC_2H_5$, übergeführt, der bei 124 bis 126° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,8084 zeigt. *Fa.*

Berthelot und Le Chatelier. Über die Explosionsgeschwindigkeit des Acetylens [1]). — Das Gas wurde unter verschiedenen Drucken in 1 m lange Glasröhren eingefüllt, auf elektrischem Wege zur Entzündung gebracht und das Fortschreiten der Flamme photographisch gemessen. Es wurden Geschwindigkeiten von 1000 bis 1600 m in der Sekunde konstatiert. Die Röhren wurden ausnahmslos zu Pulver zertrümmert. *Fa.*

Georges Claude. Über die Explodierbarkeit des Acetylens bei niedrigen Temperaturen [2]). — Bei —80° löst *Aceton* mehr als das 2000 fache Volumen *Acetylen*, wobei das Volumen der Lösung auf das 4- bis 5 fache steigt. Ein in diese Lösung gehaltener, rotglühender Platindraht bringt keinerlei Explosion hervor. Ebenso verhält sich das verflüssigte Acetylen selbst, welches bei —80° und einem Druck von 1,3 Atm. vollkommen ungefährlich ist. *Fa.*

Berthelot und Vieille. Über die Explodierbarkeit des Acetylens in Mischungen mit indifferenten Gasen [3]). — Gemische von *Acetylen* mit *Wasserstoff* und mit *Leuchtgas* wurden so lange zusammengepreßt, bis Explosion eintrat. Der hierzu erforderliche Druck war keine konstante Größe und lag, wie zu erwarten war, um so höher, je ärmer an Acetylen das Gasgemisch war. Durch die indifferenten Gase wird aber nicht nur die Explodierbarkeit, sondern auch die Leuchtkraft des Acetylens vermindert. *Fa.*

Henri Moissan. Einwirkung des Acetylens auf die Ammoniummetalle [4]). — Die früher in einer anderen Zeitschrift erschienene Arbeit wurde schon im letzten Jahresbericht [5]) besprochen. *Fa.*

Berthelot und Delépine. Untersuchungen über die Metallderivate des Acetylens [6]). — Den hauptsächlichen Inhalt der Abhandlung bilden thermochemische Messungen und Betrachtungen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann. Vom rein chemischen Standpunkte aus ist folgendes zu erwähnen. *Acetylensilber*, C_2Ag_2 [7]), entsteht bei der Einwirkung einer Acetylenlösung auf eine ammoniakalische Silbernitratlösung. Der getrocknete Niederschlag explodiert beim Erwärmen, auch im Vakuum, unter Flammenerscheinung. Durch Schwefelsäure wird er nicht zersetzt.

---

[1]) Compt. rend. **129**, 427—434. — [2]) Daselbst **128**, 303—304. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **17**, 303—320; Compt. rend. **128**, 777—787. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 911—917. — [5]) JB. f. 1898, S. 860. — [6]) Compt. rend. **129**, 361—378. — [7]) Von anderen Silbercarbid genannt.

Mit Säuren bildet das Acetylensilber Salze, in welchen durchweg das Radikal C_2Ag_3 angenommen werden kann. *Salpetersaures Acetylensilber*, $(C_2Ag_3)NO_3$, entsteht beim Einleiten von Acetylengas in eine Lösung von Silbernitrat. Durch Salzsäure wird es zersetzt. In Salpetersäure löst es sich auf, beim Erkalten der Lösung scheidet sich *Cyansilber* in schönen Nadeln aus. Das *Doppelsulfat* von Silber und Acetylensilber, $(C_2Ag_3)AgSO_4$, entsteht als weißer Niederschlag beim Einleiten von Acetylengas in eine Lösung von überschüssigem Silbersulfat. Im Vakuum explodiert es nach folgender Gleichung: $C_2Ag_4SO_4 = Ag_4 + SO_2 + {}^2/_3(CO_2 + CO) + {}^2/_3 C$. Setzt man das Einleiten von Acetylengas fort, so färbt sich der Niederschlag gelb und es entsteht ein neues *Sulfat* von der Zusammensetzung $(C_2Ag_3)_2SO_4 + (C_2Ag_3)AgSO_4$. Läßt man dieses endlich längere Zeit mit einer Acetylenlösung in Berührung, so bildet sich das endgültige Acetylensilbersulfat, $(C_2Ag_3)_2SO_4$. In ähnlicher Weise wurden auch drei verschiedene *Chloride* des Acetylensilbers erhalten, nämlich $(C_2Ag_3)Cl$, $C_2Ag_3Cl + C_2Ag_2$ bezw. $C_2Ag_2(C_2Ag_3)Cl$ und $C_2Ag_3Cl + 2C_2Ag_2$. Ein *Doppeljodid*, $C_2Ag_3J + AgJ$, entsteht, wenn man einer Lösung von Jodsilber in Jodkalium wiederholt geringe Mengen von Ätzkali zusetzt und dann Acetylengas einleitet. Die Niederschläge müssen zuerst mit konzentrierter Jodkaliumlösung, dann erst mit Wasser ausgewaschen werden. Das *Jodid*, C_2Ag_3J, wird erhalten, wenn man eine Jodkaliumlösung zu einer Lösung von Acetylensilbernitrat fügt. Es ist sehr explosiv. *Fa.*

Hans Alexander. Über die Einwirkung des Acetylens auf Kupfer[1]). — Reines *Kupferpulver* wurde bei 240 bis 250° so lange mit reinem *Acetylengas* behandelt, bis der Kupfergehalt des Reaktionsproduktes nicht mehr sank. Er betrug 2 Proz. Das Produkt ist eine hellbraune, korkartige, geruchlose Masse, welche unter keinen Umständen Acetylen entwickelt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bei starkem Erhitzen an der Luft stößt sie gelbe, nach Braunkohlenteer riechende Dämpfe aus und verglimmt unter lebhaftem Erglühen. Durch Kochen mit Salzsäure läßt sich das Kupfer nur unvollständig entfernen. Setzt man der Salzsäure Eisenchlorid zu, so verschwindet zwar das Kupfer, dafür enthält aber der nunmehr etwas heller gefärbte Körper 0,2 Proz. Eisen. Das von Erdmann und Köthner[2]) beschriebene Einwirkungsprodukt von Acetylen auf Kupfer enthält noch Kupfer mechanisch beigemengt, bei weiterer Behandlung mit Acetylen geht es in die oben beschriebene korkartige Substanz über. *Fa.*

---

[1]) Ber. 32, 2381—2384. — [2]) JB. f. 1898, S. 861 f.

F. A. Gooch und De Forest Baldwin. Einwirkung des Acetylens auf die Oxyde des Kupfers [1]. — Die Existenz einer Verbindung $C_{44}H_{64}Cu_3$, wie sie Erdmann und Köthner [2] bei der Einwirkung von *Acetylen* auf *Kupferoxydul* erhalten haben, wird bezweifelt. Bei einer Wiederholung der betreffenden Versuche ergab sich als günstigste Temperatur 225°. Der Kupfergehalt des Reaktionsproduktes war ein stark schwankender und eine eingehende Untersuchung ergab, daß dasselbe Kupfer bezw. dessen Oxyde nur mechanisch beigemischt enthält. Bei der Reaktion wirkt das Kupferoxydul lediglich als Oxydationsmittel und es entstehen Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Intensität der Oxydation zwischen den Formeln $C_{12}H_{10}$ und $C_{16}H_{10}$ variiert. Analog wie Kupferoxydul wirken auch Kupferoxyd und Eisenoxyd, im letzteren Falle sind aber die Produkte viel wasserstoffärmer. *Fa.*

Ludwig Ilosvay von Nagy Ilosva. Über die Bereitung ammoniakalischer Cuprolösung mit Hydroxylamin zum Nachweise des Acetylens [3]. — Zum *Nachweis von Acetylen* eignet sich gut eine ammoniakalische, durch Hydroxylamin reduzierte Lösung eines *Kupferoxydsalzes*. Empfehlenswert ist z. B. folgendes Gewichtsverhältnis: $Cu(NO_3)_2 : 12\,NH_3 : 12\,(NH_2 . OH)HCl$. Beim Schütteln der Lösung mit einem acetylenhaltigen Gasgemisch, beispielsweise auch *Leuchtgas*, entsteht ein roter Niederschlag. Die Lösung ist nicht länger als 14 Tage haltbar. *Fa.*

Paul Sabatier und J. B. Senderens. Reduktion des Acetylens in Gegenwart von Nickel [4]. — Frisch reduziertes *Nickel* wirkt auf Gemische von *Acetylen* und Wasserstoff schon in der Kälte ein. Es entstehen hauptsächlich *Äthan* und *Äthylen*, außerdem flüssige, über 140° siedende *Kohlenwasserstoffe*, welche nach *Petroleum* riechen und auch ähnlich zusammengesetzt sind, so daß anzunehmen ist, daß analoge Reduktionsprozesse bei der *Erdölbildung* beteiligt sind. Das Nickel ist längere Zeit verwendbar, vermehrt indessen sein Gewicht durch Aufnahme von Kohlenstoff. Ähnlich wie Nickel wirken auch *Eisen*, *Kobalt* und *Kupfer*. *Fa.*

Berthelot. Neue Untersuchungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetylen [5]. — Das schon früher erwähnte *Kaliumsalz* der *Acetylenschwefelsäure* (aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure) hat die Zusammensetzung $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$.

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] **8**, 354—358. — [2]) JB. f. 1898, S. 861 f. — [3]) Ber. **32**, 2697—2699. — [4]) Compt. rend. **128**, 1173—1176; vergl. JB. f. 1897, S. 1088. — [5]) Compt. rend. **128**, 333—339.

Bei der Einwirkung gewöhnlicher Schwefelsäure auf Acetylen entstehen nur Spuren von Phenol, dagegen nachweisbare Mengen von *Crotonaldehyd*, welcher durch Silberoxyd in Crotonsäure übergeführt wurde. Sättigt man eine verdünnte Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ mit Acetylengas und fügt unmittelbar darauf Wasser hinzu, so enthält die Flüssigkeit außer Crotonaldehyd auch *Glycol*, $CH_2OH.CH_2OH = C_2H_2 + 2H_2O$, und wahrscheinlich auch das Monohydrat, den *Vinylalkohol*, $CH_2:CHOH = C_2H_2 + H_2O$. Das Glycol wurde durch Silberoxyd in Glycolsäure übergeführt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Trotzdem schied das nunmehrige Filtrat beim Erwärmen wieder Schwefelsilber aus, es muß also noch ein lösliches Silbersalz enthalten, wahrscheinlich dasjenige einer *Thioglycol-* oder einer *Thiooxyglycolsäure*. *Fa.*

Berthelot. Beobachtungen über die Hydrate des Acetylens [1]). — Die Abhandlung bildet einen Teil der im vorigen Referat besprochenen. *Fa.*

Fritz Ullmann und Irma Goldberg. Zur Reinigung des Acetylens [2]). — Die Verfasser fanden, daß die Ferri- und Chromisalze keine reinigende Wirkung auf rohes *Acetylen* ausüben, daß ferner Cuprochlorid zwar den Phosphorwasserstoff, nicht aber die organischen Schwefelverbindungen absorbiert, und daß schließlich Chromsäure sowohl die Phosphor- als auch fast alle Schwefelverbindungen aus dem Acetylen entfernt. Im weiteren berichteten die Verfasser über eine volumetrische Bestimmungsmethode der chromsäurehaltigen Reinigungsmasse des Acetylens, welche darin besteht, daß 25 g der Reinigungsmasse mit 100 ccm einer 5 proz. Ätznatronlösung zum Sieden erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser auf 1 Liter verdünnt, 50 ccm hiervon nach kräftigem Umschütteln abgemessen, und diese dann mit 8 ccm 10 proz. Jodkaliumlösung, etwa 18 ccm 20 proz. Salzsäure, 200 ccm Wasser und einem geringen Überschuß an Natriumthiosulfatlösung versetzt werden, welch letzterer dann in Gegenwart von Stärkelösung als Indikator mit Jodlösung zurücktitriert wird. Die Verfasser wiesen auf diesem Wege nach, daß reines *Acetylen* durch die chromsäurehaltige Reinigungsmasse nicht angegriffen wird, und daß der Verbrauch an letzterer in inniger Beziehung zu der Quantität des zu reinigenden Gases steht, und ferner von dessen Gehalt an Verunreinigungen abhängig ist. *Wt.*

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 17, 297—302. — [2]) J. f. Gasbel. 42, 374—377; Ref. Chem. Centr. 70, II, 19—20.

N. Caro. Über Reinigung des Acetylens[1]). — Die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmittel für das *Acetylen* hängt in hohem Maße von der Zusammensetzung des Gases ab. Die Verschiedenheit der Ergebnisse seiner Untersuchungen und der von Ullmann[2]) erklärt Verfasser dadurch, daß letzterer mit einem Gas gearbeitet habe, welches fast frei von Schwefelwasserstoff gewesen und Schwefel nur in Form von organischen Verbindungen enthalten habe. Die Behauptung, daß 2 proz. Chromsäurelösung reinigt, sowie, daß eine saure Cuprochloridlösung organische Schwefelverbindungen absorbiert, wenn diese in geringer Menge vorhanden sind, hielt Verfasser aufrecht. — In Erwiderung hierauf hob Fr. Ullmann[3]) hervor, daß seine Versuche sich auf Acetylen beziehen, welches von Schwefelwasserstoff frei war, und hielt seine diesbezüglichen Angaben aufrecht. *Wt.*

Louis Joseph Ernest Hubou in Le Raincy, Seine et Oise. Verfahren zur Herstellung von Acetylenschwarz. [D. R.-P. Nr. 103862][4]). — Ein Gemisch von Acetylen und Wasserstoff wird in einem geschlossenen Behälter unter Luftabschluß zersetzt. *Sd.*

V. Grignard. Über einen neuen sechswertigen Kohlenwasserstoff, das Methylhexenin-2, 3, 5[5]). — Der neue Kohlenwasserstoff wird erhalten, wenn man auf Methylhexenon-2, 3, 5 Phosphorpentachlorid einwirken läßt und die entstehenden Chlorverbindungen mit Kalilauge erhitzt. Zur Darstellung des *Methylhexenins-2, 3, 5* verfährt man wie folgt: In einen geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben bringt man 500 g PCl_5 und läßt aus einem Tropftrichter 200 g Methylhexenon-2, 3, 5 Tropfen für Tropfen zufließen. Die Reaktion ist momentan; die Mischung erwärmt sich stark, indem das Phosphorpentachlorid sich unter Salzsäurebildung auflöst. Ist alles Methylhexenon zugelaufen, so erwärmt man auf dem Wasserbade noch einige Zeit, wobei sich die Flüssigkeit bräunt. Man gießt sie auf Eis, schüttelt mit Äther aus und wäscht die ätherische Flüssigkeit mit Soda. Den Äther destilliert man ab und fraktioniert den Rückstand unter vermindertem Druck. Man erhält so in erster Fraktion bei 80 bis 90° und 45 mm Druck (ziemlich genau bei 85° siedend) das Monochlorderivat $C_7H_{11}Cl$; eine zweite Portion geht bei 90 bis 105° und 45 mm Druck, genauer bei 94 bis 99°, über und enthält hauptsächlich das Dichlorderivat $C_7H_{12}Cl_2$. Letzteres ist vorherrschend. Diese zweite

[1]) J. f. Gasbel. 42, 616—617; Ref. Chem. Centr. 70, II, 644. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) J. f. Gasbel. 42, 617—618; Ref. Chem. Centr. 70, II, 644. — [4]) Patentbl. 20, 594. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 21, 574—575.

Fraktion wird in Methylalkohol gelöst und mit einem Überschuß von Ätzkali 24 Stunden gekocht. Schon nach einigen Stunden bemerkt man den knoblauchartigen Geruch des Acetylenkohlenwasserstoffes. Das Reaktionsprodukt wird mit einem Überschuß von Wasser behandelt. Man schüttelt mit Äther aus, wäscht mit Essigsäure, dann mit Soda. Nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert man unter vermindertem Druck bei 60 bis 80°. Das Monochlorderivat wird im Autoklaven mit der dreifachen Menge seines Gewichtes an trockenem Ätzkali 15 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt. Das *Methylhexenin-2, 3, 5*, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$, siedet bei 80 mm Druck bei 60 bis 80°, bei 750 mm Druck bei 117 bis 120°. Es gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung eine gelbe Verbindung $(C_7H_9)_2Cu_2 + H_2O$ und mit alkoholischer Silbernitratlösung die Verbindung $C_7H_9Ag.AgNO_3$, welche beim Erhitzen detoniert. *Bsch.*

V. Grignard. Über das Methylheptenin-2, 4, 6 und das Methylheptatrien-2, 4, 5, 6 [1]. — Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind aus dem synthetischen Methylheptenon [2] erhalten worden. Auf 220 g Phosphorpentachlorid läßt man allmählich 114 g Methylheptenon einwirken. Die Reaction verläuft in derselben Weise, wie sie beim Methylhexenon [3] beschrieben wurde. Das Produkt, welches entsteht, ist ein Gemenge der Monochlorverbindung $C_8H_{13}.Cl$ vom Siedep. 70 bis 85° bei 10 mm Druck und der Dichlorverbindung $C_8H_{14}Cl_2$ vom Siedep. 90 bis 105° bei 10 mm Druck. Letztere ist in geringer Menge vorhanden. Das Monochlorprodukt wird mit der dreifachen Menge seines Gewichtes Kali-Kalk im Autoklaven mit Methylalkohol auf 140 bis 150° erhitzt. Beim Öffnen des Autoklaven entweicht ein Gas mit starkem Knoblauchgeruch. Es haben sich zwei Kohlenwasserstoffe gebildet: das *Methylheptenin-2, 4, 6*, $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH:CH.C:CH$, vom Siedep. 126 bis 129° bei 750 mm Druck und das *Methylheptatrien-2, 4, 5, 6*, dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt: $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH:C:C:CH_2$. Dieser Kohlenwasserstoff wird durch ammoniakalische Kupferchlorürlösung von beigemengten Isomeren befreit und siedet alsdann bei 77 bis 82° unter 80 mm Druck. Während das Methylheptenin mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung die Verbindung $(C_8H_{11})_2Cu_2 + H_2O$ und mit alkoholischer Silbernitratlösung die Verbindung $C_8H_{11}Ag.AgNO_3$

[1] Bull. soc. chim. [3] 21, 576—578. — [2] Barbier und Bauveault, Compt. rend. 118, 198; JB. f. 1894, S. 1077. — [3] Siehe vorstehendes Referat.

gibt, liefert das Methylheptatrien keine Niederschläge mit diesen Reagenzien; dagegen gibt Methylheptatrien-2,4,5,6 mit Sublimat in wässerig-alkoholischer Lösung einen weißen Niederschlag. Wird Methylheptatrien mit Kalium im Schießrohr auf 110 bis 120° erhitzt, so bildet sich die *Kaliumverbindung des Methylheptenins.* *Bsch.*

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Valentiner und Schwarz in Leipzig-Plagwitz. Verfahren zur Darstellung von Fluoroform. [D.-R. P. Nr. 105916][1]. — Die Umsetzung zwischen Jodoform und Fluorsilber wird zur Vermeidung von Überhitzung und damit verbundener Verunreinigung durch Beimischung von Sand, Glaspulver u. s. w. gemäßigt. Das in dem Gasometer aufgefangene *Fluoroform* ist nach dem Waschen analysenrein. *Sd.*

Fred. Swarts. Über einige Fluorbromderivate mit C_2. [III. Mitteilung][2]. — *Trifluordibromäthan*, $CBrF_2-CHBrF$, gewinnt Verfasser durch achttägiges Erhitzen von Antimonfluorür (2 Mol.) mit Tetrabromfluoräthan (3 Mol.) bei Gegenwart von Brom bei 130° unter Rückflußkühlung und Fraktionierung des mit Natriumsulfit, etwas Weinsäure und ganz verdünnter Natronlauge gewaschenen Rohproduktes; Siedep. 76,5° (760 mm B.), statt, wie früher angegeben, 82°. Die Dichte bei 14° beträgt 2,25405; der Brechungsindex für Natriumlicht 1,41447. In alkoholischer Lösung wird es durch Zinkstaub in das gasförmige *Trifluoräthylen*, $CF_2=CHF$, verwandelt vom Siedepunkt —51°, welches sich mit Brom wieder zu Trifluordibromäthan vereinigt; mit alkoholischer Natrium- oder Kaliumäthylatlösung liefert es unter anderem den seiner Konstitution nach unbekannten *Trifluorbromäthyläther*, $C_2F_3BrH-OC_2H_5$, vom Siedep. 105 bis 107° und der Dichte 1,6121 bei 10,5°, sowie gasförmiges *Trifluorbromäthylen*; in besserer Ausbeute (40 bis 50 Proz.) entsteht letzteres aus Trifluordibromäthan durch Einwirkung einer trockenen Mischung von Kaliumacetat und Kaliumcarbonat. Die Reinigung des Gases geschieht durch Überführung in das Dibromadditionsprodukt, das Trifluortribromäthan, $CBr_2F-CBrF_2$ (Siedep. 117°) und Regeneration aus diesem mittels Zinkdrahtes. Es oxydiert sich an der Luft explosionsartig. *Kühn.*

---

[1] Patentbl. 20, 959. — [2] Belg. Acad. Bull. [3] 37, 357—383; vergl. JB. f. 1898, S. 873.

J. U. Nef. Über das Verhalten der tri- und tetrasubstituierten Methane[1]). — Vom Standpunkte einer Methylendissoziationshypothese teilt Verfasser folgende Beobachtungen mit: *Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriumäthylat auf* $CX_4 (X: Cl; Br; J)$. Nach den Literaturangaben zersetzt sich Tetrachlor- und Tetrabromkohlenstoff bei Behandlung mit alkoholischem Kali in Halogenmetall und Kaliumcarbonat. Verfasser hat die Bildung von Carbonat nicht beobachtet, sondern nachgewiesen, daß diese Körper unter intermediärer Bildung von CHX_3 dieselben Zersetzungsprodukte liefern wie Chloroform und Bromoform. Kohlenstofftetrabromid geht beim Behandeln mit 1 Mol. alkoholischem Kali oder Natriumäthylat oder Cyankalium glatt in Bromoform über. Erhitzt man Kohlenstofftetrabromid mit überschüssigem, alkoholischem Kali, so entsteht ein Gemisch von Kohlenoxyd und Äthylen, der Niederschlag ist frei von Carbonat. Analog verhält sich Kohlenstofftetrajodid gegen die oben erwähnten Reagenzien und auch gegen Alkohol bei 100°; Kohlenstofftetrachlorid zeigt das gleiche Verhalten. Die Reaktionen sind so zu erklären, daß das vorhandene Halogenatom unter Aufnahme von Alkohol in den dreiwertigen Zustand übergeht: $X_3C\text{–}X{<}^{H}_{OC_2H_5}$, woraus dann durch Dissoziation X_3CH, $CH_3\text{–}C{\leqslant}^{H}_{O}$ und HX entstehen. Bemerkenswert ist, daß Chlorpikrin, $Cl_3C\text{–}NO_2$, mit Natriumäthylat Orthokohlensäureäther, mit Ammoniak Guanidin liefert, während Kohlenstofftetrachlorid mit Ammoniak kein Guanidin, Kohlenstofftetrachlorid mit Anilin kein Triphenylguanidin gibt. — *Verhalten von* CHX_3 *und* CX_4 *gegen Metalle.* Bromkohlenstoff, im Kohlensäurestrom auf 120 bis 180° mit molekularem Silber erhitzt, liefert nur Kohle und Bromsilber. Unter gleichen Bedingungen wirken Bromoform und Silber bei 120 bis 130° heftig aufeinander ein; beim Erhitzen auf 200° entweicht reines Acetylen. Jodoform und Silber reagieren bei 100° unter Feuererscheinung, Kohleabscheidung und Entwickelung von Joddämpfen, Methan und Acetylen. Bromoform, unter vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre über stark erhitztes Kupfer geleitet, zersetzt sich unter Bildung von Methan. Bromoform und Chloroform, über erhitzten Ätzkalk geleitet, geben nur Kohle und Halogencalcium. Gegen ganz wasserfreien Ätzkalk ist Bromoform noch bei 150 bis 190° beständig. Mit Zinkstaub und Alkohol liefert Bromoform nur Methan, Jodo-

[1]) Ann. Chem. 308, 329—333.

form daneben noch eine geringe Menge Acetylen. — *Jodoform und Aceton.* Bei der Einwirkung von 25 g Jodoform auf 18 g Aceton bei 125 bis 150° entsteht neben Methylenjodid eine Verbindung $C_8H_{11}J$ vom Siedep. 74° (35 mm) und dem spez. Gew. 1,56 (24°). Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Jodkalium und ein süß riechendes, leichtes Öl vom Siedep. 150 bis 160°. *Btz.*

A. Vernon Harcourt. Über eine Methode zur Darstellung eines Gemisches von gasförmigem Chloroform und Luft in jedem gewünschten Verhältnis und eine Methode zur Bestimmung des gasförmigen Chloroforms in dem Gemisch[1]). — Zur Bestimmung des Chloroformgehaltes in Luft schlägt Verfasser zwei Methoden vor: I. Reine alkoholische Kalilauge zersetzt Chloroform nach der Gleichung: $CHCl_3 + 4KHO = 3KCl + HCOOK + 2H_2O$. Bei der quantitativen Verfolgung des Prozesses sind ziemlich konstant 4 Proz. Chloroform zu wenig gefunden; mit dieser Korrektur kann die Methode jedoch als quantitative angewandt werden. II. Ein Gemisch von Chloroform und Luft wird durch einen glühenden Platindraht zersetzt nach der Gleichung: $2CHCl_3 + 2H_2O + O_2 = 2CO_2 + 6HCl$. Zur Darstellung eines Gemisches von Chloroform und Luft bläst man Luft in ein Gemisch von Chloroform und Alkohol. Die Dichte der Flüssigkeit wird während des Versuches mit Hilfe von Schwimmern beobachtet. Der Alkohol wird dem gasförmigen Gemisch durch Waschen mit Schwefelsäure entzogen. *Btz.*

V. Masson. Rektifikation und Aufbewahrung des Chloroforms zur Anästhesierung[2]). — Chloroform wird mit Wasser gewaschen und zwei bis drei Tage mit 2,5 Proz. Schwefelsäure, darauf drei bis vier Tage mit 3 Proz. Kalilauge durchgeschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit destilliertem Wasser wird es über Chlorcalcium getrocknet, mit etwas Mohnöl versetzt und destilliert. Zur Konservierung fügt man 2 Prom. Alkohol zu, der den konstanten Siedepunkt von 61° nicht verändert. Die Aufbewahrung geschieht in gut schließenden Flaschen, deren eingeschliffene Stopfen mit Bichromatgelatine gedichtet sind. *Btz.*

E. Serra. Bereitung des Tetrachlormethans[3]). — Schwefelkohlenstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Eisen und Jod mit Chlor gesättigt. Darauf destilliert man bis etwa 100° ab, setzt Kalkmilch zu, wobei infolge der Reaktions-

[1]) Chem. Soc. Proc. 15, 188—190; Chem. Soc. J. 75, 1060—1066; Chem. News 80, 251. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 568—572. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, II, 353—354; Accad. dei Lincei Rend. 8, II, 289—290.

wärme fast alles gebildete Tetrachlormethan überdestilliert, der Rest wird mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wird durch Erhitzen mit Chlorjod und Trichlorjod von noch vorhandenem Schwefelkohlenstoff und Chloroform befreit und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das Tetrachlormethan siedet dann bei 78,5° (765 mm). *Btz.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Chlor auf Propylchlorid bei Gegenwart von trockenem Aluminiumchlorid [1]). — 100 g Propylchlorid lösen bei 0° allmählich 30 g Aluminiumchlorid; erhitzt man die Lösung auf 30 bis 35°, so entweicht Salzsäure und es entsteht Propylen, das durch Überführung in Propylenbromid, Siedep. 142°, $d = 1{,}941$ (16°), als solches nachgewiesen wurde. Diese Reaktion erklärt die Tatsache, daß Benzol, Propylchlorid und Aluminiumchlorid Isopropylbenzol liefern, da aus zuerst gebildetem Propylen Isopropylchlorid entsteht. — Leitet man in obiges Gemisch Chlor ein, so erhält man Propylenchlorid, Siedep. 96 bis 97° (70 bis 75 Proz. Ausbeute). Behandelt man Propylenchlorid weiter mit Aluminiumchlorid und Chlor, so entsteht: 1. *1,2,2-Trichlorpropan*, Siedep. 120 bis 125°; 2. *1,1,2-Trichlorpropan*, Siedep. 135 bis 137° (50 bis 55 Proz. Ausbeute), $D = 1{,}353$ (16°); 3. andere Chlorverbindungen in geringer Menge. Bei gleicher Behandlung des 1,1,2-Trichlorpropans, wie oben, entsteht *1,1,2,3-Tetrachlorpropan*, Siedep. 178 bis 182°, $D = 1{,}525$ (16), außerdem ein *Pentachlorpropan*, $C_3H_3Cl_5$, Siedep. 194 bis 196, $D = 1{,}614$ (16°). *Btz.*

M. Konowalow und W. Plotnikow. Neue Verbindungen der Haloïdsalze des Aluminiums mit organischen und mineralischen Substanzen. Die Synthese von Schwefelverbindungen. [Zweite Mitteilung] [2]). — Im Anschluß an die erste Mitteilung berichten Verfasser über Kontrollversuche mit dem Komplex $CS_2(AlBr_3C_2H_5Br)_2$, die zur Bestätigung der Formel führen. Molekulargewichtsbestimmungen in Bromäthyllösung ergeben, daß in 6 proz. Lösung der einfache Komplex enthalten ist, während in einer 20 proz. die Moleküle verdoppelt erscheinen. $AlBr_3$ ist in 11 proz. Lösung als einfaches Molekül enthalten. Näher untersucht werden ferner Bildung und Eigenschaften des Komplexes, der durch Einwirkung von Bromoform auf $AlBr_3$, in einem Überschuß von CS_2 gelöst, entsteht. Bei gewöhnlicher Temperatur dauert die Bildung des als Bodensatz sich ansammelnden Öls

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 616—623. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1020—1027.

viele Monate, schneller geht sie im Bombenrohr bei 30° vor sich. Nach etwa zwei Monate langem Stehen erstarrt das Öl zu prismatischen Kristallen der Verbindung $CS_2 . AlBr_3 . CHBr_3$. Der Schmelzpunkt in zugeschmolzener Kapillare beträgt 120,7 bis 121,3°. Sie sind in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Bromoform, Äthylenbromid nicht löslich, in Bromäthyl schwer, in trockenem Äther verhältnismäßig leicht löslich. Durch Wasser tritt eine Zersetzung nach der Gleichung: $CS_2AlBr_3CHBr_3 + 4\,H_2O = Al(OH)_3 + 5\,HBr + CO{<}^{S}_{S}{>}CHBr$ ein. Es werden somit nur zwei Atome Br vom organischen Teil $CHBr_3$ abgespalten und geben Verfasser dem Rückstand, der durch Äther ausgezogen werden kann und feste, farblose Kristalle bildet, die Strukturformel des *Dithiokohlensäurebrommethylesters*, Schmelzp. 52 bis 52,5°. Ferner werden folgende, nicht genauer untersuchte Komplexe erhalten: Mit Äthylidenbromid, $CS_2 . AlBr_3 . C_2H_4Br_2$; mit Tribrompropan, $CS_2 . AlBr_3 . C_3H_5Br_3$; ein Gemisch von Komplexen aus den Systemen: $AlBr_3 + CS_2 + C_2H_4Cl_2$ und $AlCl_3 + CS_2 + C_2H_4Br_2$ unter gegenseitigem Austausch der Halogene; endlich aus $AlBr_3$, Cl_2 und Brom, $Al . Br_3$, CS_2 und HBr, bezw. NH_3, bezw. S und $AlBr_3$ + Br.
Lj.

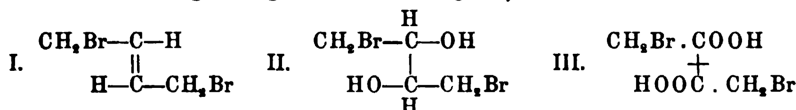
A. Mouneyrat. Einwirkung von Brom auf Isobutylbromid bei Gegenwart von trockenem Aluminiumbromid[1]). — 200 g Isobutylbromid, ${}^{CH_3}_{CH_3}{>}CH{-}CH_2Br$, wurden bei 50 bis 55° zunächst mit 20 g Aluminiumbromid in 40 g Brom und des weiteren noch mit 320 g Brom behandelt. Neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial wurde erhalten *Methyl-2-tribrompropan-1,1,2*, Siedep. 110 bis 114°, $D = 2{,}188$ (16°), neben einem *isomeren Tribromisobutan*, Siedep. 128 bis 135°, und geringen Mengen Tetrabromisobutan. Versuche, Isobutylenbromid durch Einwirkung der berechneten Mengen Brom und Aluminiumbromid zu erhalten, gelangen nur bei Anwesenheit von etwas Aluminiumchlorid. *Isobutylenbromid* siedet bei 148 bis 149°. Die weitere Bromierung von Methyl-2-tribrompropan-1,1,2 führt zu *Methyl-2-Tetrabrompropan-1,1,2,3*, Siedep. 159 bis 163° (12 mm), $D = 2{,}557$ (16°). *Btz.*

Iwan Kondakow. Über das Verhalten des Tetramethyläthylendibromids zu alkoholischer Kalilauge[2]). — Das nach dem Pawlowschen Verfahren dargestellte Tetramethyläthylen enthält

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 811—815; Compt. rend. 129, 226—228. —
[2]) J. pr. Chem. [2] 59, 293—301.

stets eine geringe Menge Amylen. Das nach dem Verfahren von Couturier aus Pinakondibromid und alkoholischer Kalilauge erhaltene Reaktionsprodukt ist nicht einheitlich; durch Destillation konnte dasselbe zerlegt werden in Fraktionen, welche I. bei 69 bis 74° (etwa zwei Drittel des Ganzen), II. bei 74 bis 130° (sehr wenig) und III. bei 130 bis 140° (ziemlich wenig) siedeten. Der nicht unbeträchtliche Rückstand erstarrte bei der Destillation im Vakuum kristallinisch. Fraktion I besitzt einen Geruch nach Kohlenwasserstoff, die Dichte $D = 0{,}712$ (18°), Molekular-Refraktion $= 23{,}32$ (berechnet auf $C_6H_{12} = 29{,}4$), entfärbt Permanganat und addiert Brom unter Bildung von *Tetramethyläthylendibromid*, $C_6H_{12}Br_2$, vom Schmelzp. 133 bis 137°, sowie von einem in Petroläther unlöslichen Dibromid, $C_6H_{10}Br_2$. Fraktion II ist ein Gemisch von Fraktion I und III; letztere ist ein Äther, der an Äthylvaleryläther erinnert. Der kristallinische Destillationsrückstand schmilzt roh bei 152°, nach dem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol bei 150°. Die Untersuchung hat ergeben, daß das Hauptprodukt bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromtetramethyläthylen zwei Kohlenwasserstoffe, C_6H_{12} und C_6H_{10} sind, für deren Bildung versuchsweise Erklärungen gegeben werden. *Btz.*

Johannes Thiele. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 12. Über das feste Butandiëndibromid [1]). — Butandiën, $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, liefert in Chloroformlösung mit Brom als primäres Einwirkungsprodukt festes Butandiëndibromid, Schmelzp. 53°, neben geringen Mengen flüssigen Butandiëndibromids, dessen Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Dem festen Dibromid schreibt Verfasser die Formel eines 1,4-Butandiëndibromids zu (I), eine Annahme, die durch Oxydation desselben mit Permanganat zum Glycol (II) und weiter zu 2 Mol. Bromessigsäure (III) bestätigt wurde und im Einklange mit der vom Verfasser gegebenen Theorie der ungesättigten Verbindungen [2]) steht:



Die von Griner [3]) angegebene Konstitution hält Verfasser für unrichtig. — *Experimenteller Teil: Darstellung des Butandiëns.* Butandiëntetrabromid wird erhalten, wenn Amylalkoholdämpfe rasch durch ein auf Rotglut erhitztes Eisenrohr geleitet werden und

[1]) Ann. Chem. **308**, 333—343. — [2]) Ann. Chem. **306**, 87 ff. — [3]) Compt. rend. **116**, 724; **117**, 553; JB. f. 1893, S. 660—661.

die gebildeten Dämpfe nach guter Kühlung in Brom eintreten. Die erhaltenen Bromide werden bis 100° (20 mm) abdestilliert; alsdann erstarrt der aus Butandiëntetrabromid bestehende Rückstand, der entweder gleich oder nach dem Auswaschen mit Alkohol durch eine Wasserdampfdestillation gereinigt wird. Durch Reduktion mit Zinkstaub geht Butandiëntetrabromid in Butandiën über, das in einer Kältemischung kondensiert wird, Siedep. —5 bis —4° (713 mm). *Festes Butandiëndibromid.* Zu einer möglichst stark gekühlten Lösung von Butandiën in Chloroform läßt man unter gutem Umrühren mittels Rührwerks allmählich mit der vier- bis achtfachen Menge Chloroform verdünntes Brom fließen, worauf das Chloroform im Vakuum abdestilliert wird; es hinterbleibt das bei 53° schmelzende Butandiëndibromid, äußerst flüchtig und die Augen reizend, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln. Durch Reduktion mit Zinkstaub wurde Butandiën wiedererhalten. Versetzt man eine Lösung des Dibromids in Chloroform mit Brom und läßt bis zur Entfärbung stehen, so entsteht neben dem in Petroläther unlöslichen Butandiëntetrabromid (Schmelzp. 117°) auch das in Petroläther lösliche Tetrabromid, Schmelzp. 36 bis 37°. *1,4-Dibrom-2,3-dioxybutan.* Man oxydiert 15 g Dibromid mit 190 ccm Permanganat von 5 Proz. bei 0 bis —2° bei Gegenwart von Magnesiumsulfat, fügt Schwefelsäure mit Bisulfit zu, destilliert den als Lösungsmittel angewandten Alkohol im Vakuum ab und äthert aus. Der Ätherrückstand ergibt, aus Benzol umkristallisiert, das bei 81° schmelzende *Glycol*; weiße Nadeln, leicht in Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Benzol und Chloroform löslich; das Diacetat (aus Methylalkohol) schmilzt bei 100,5°. *Oxydation des Dibromdioxybutans.* Das in der zehnfachen Menge Wasser gelöste Glycol wird mit der berechneten Menge 5 proz. Permanganatlösung oxydiert, angesäuert, ausgeäthert und der Ätherrückstand im Vakuum destilliert; dabei geht ohne Vorlauf bei 50 bis 51° schmelzende Monobromessigsäure über, in einer Ausbeute von stets über einer Molekel auf eine Molekel Glycol. *Btz.*

William Jackson Pope. Kristallform des Jodoforms [1]). — Jodoform kristallisiert aus Aceton in sechsseitigen Tafeln, Kristallmessungen werden angegeben. *Btz.*

Edward H. Keiser. Über ein flüssiges Acetylendijodid [2]). — Läßt man Jod bei 140 bis 160° auf Acetylen einwirken, so erhält man neben dem bekannten Acetylendijodid vom Schmelzp. 173°

[1]) Chem. Soc. J. 75, 46—48; vergl. JB. f. 1898, S. 886. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 261—265.

eine flüssige Verbindung, die durch wiederholtes Ausfrieren von dem festen Acetylendijodid getrennt, bei 185° siedet und bei etwa —21° fest wird. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist ebenfalls die eines Acetylendijodids, $C_2H_2J_2$, wie durch Dampfdichtebestimmung ermittelt wird; das spezifische Gewicht beträgt 3,0625 (20°). Verfasser schreibt der flüssigen Verbindung die Formel $\begin{matrix} H-C-J \\ \| \\ H-C-J \end{matrix}$, der festen die Formel $\begin{matrix} H-C-J \\ \| \\ J-C-H \end{matrix}$ zu. Die unsymmetrische Formel $CH_2{=}CJ_2$ ist wegen der Luftbeständigkeit unwahrscheinlich.

Btz.

Nitroso- und Nitroderivate.

W. Ipatjew. Über Nitrosate[1]). — Das *Nitrosat des gem.-Dimethyläthyläthylens*, $(CH_3)_2{=}C.(ONO_2){-}C{:}NOH{-}CH_2{-}CH_3$, wird nach Wallach[2]) dargestellt. 3 ccm des Kohlenwasserstoffs werden in 6 ccm Essigsäure und 4,5 ccm Amylnitrit gelöst und unter Eiskühlung mit 3 ccm HNO_3 1,385 versetzt. Die aus Benzol umkristallisierten Kristalle schmelzen unter Ausstoßung brauner Dämpfe bei 105°. Mit HCl erwärmt, reduzieren sie Fehlingsche Lösung. Durch Erwärmen mit Anilin entsteht eine kristallinische Verbindung, die nicht näher untersucht wurde. — Das *Nitrosat des gem.-Diäthylmethyläthylens*, $(C_2H_5)_2{-}C.(ONO_2){-}C{:}NOH{-}CH_3$, wird unter gleichen Bedingungen erhalten und bildet schön ausgebildete Prismen, die bei 80 bis 81° unter Zersetzung schmelzen. Die alkoholische Lösung desselben wird mit Anilin erwärmt und es entsteht das entsprechende *Nitroanilid*, $C_7H_{13}{<}^{NOH}_{NHC_6H_5}$, farblose Prismen vom Schmelzp. 123 bis 124°, die in Chloroform, Äther und heißem Alkohol leicht löslich sind. Sowohl das Anilid als auch sein HCl-Salz wurden analysiert. Die salzsaure Lösung gibt mit Kaliumnitrit eine kristallinische Nitrosoverbindung, $C_7H_{13}{<}^{NOH}_{N(NO)C_6H_5}$, und, mit Salzsäure erwärmt, das entsprechende Ketoanilid, dessen genaueres Studium Verfasser sich vorbehält. Das *Nitrosat des gem.-Methyläthylmethyläthylens*, $(CH_3C_2H_5){=}C.(ONO_2){-}C{:}(NOH){-}CH_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 85°. Das *Nitroanilid*, $C_6H_{11}{<}^{NOH}_{NHC_6H_5}$, das aus dem HCl-Salz durch NH_3

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 441—452. — [2]) Ann. Chem. 248, 162; JB. f. 1888, S. 888; Angelo Angeli, Ber. 24, 3994; 25, 1956; JB. f. 1891, S. 1405; f. 1892, S. 1091.

in Freiheit gesetzt wird, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 78 bis 79°. Aus ihm wurde die Nitrosoverbindung und das Ketoanilid hergestellt, die nicht näher untersucht wurden. Methylpropyläthylen, gem.-Methyläthyläthylen und Isopropyläthylen, die keine >C=CH– oder >C=C<-Gruppe enthalten, geben unter denselben Bedingungen ein blaues Öl, das auch nach längerem Stehen nicht kristallisiert. Das *Nitrosat des gem.-Dimethylallylmalonsäureesters* schmilzt bei 104 bis 105°. Die warme, salzsaure Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Verfasser zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß das Verhalten von N_2O_4 zu ungesättigten Verbindungen demjenigen von NOCl ganz analog ist[1]), doch bedarf die Frage noch der näheren Aufklärung, um eine Verallgemeinerung der resultierenden Regel zu ermöglichen, namentlich soweit hier Verbindungen mit den Komplexen $CH{=}CH_2$, CH=CH und $C{=}CH_2$ in Betracht kommen. Auch das verschiedene Verhalten von N_2O_3 und N_2O_4 zu Verbindungen der aromatischen und aliphatischen Reihe ist noch unverständlich.

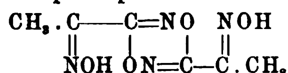
Lj.

Carl Steffens (mitgeteilt von Robert Behrend). Zur Kenntnis der isomeren Verbindungen $C_6H_8N_4O_4$ aus Acetylmethylnitrolsäure[2]). — Acetylmethylnitrolsäure, $CH_3.C.OC{=}NOH.NO_2$, liefert, mit Hydroxylamin behandelt, Nitromethylglyoxim. Spaltet man daraus salpetrige Säure ab, so erhält man einen Körper $C_6H_8N_4O_4$, Schmelzp. 191° (Schmitzscher Körper). Erhitzt man jedoch Acetylmethylnitrolsäure bis zur Abspaltung von salpetriger Säure und behandelt dann mit Hydroxylamin, so entsteht eine isomere Verbindung $C_6H_8N_4O_4$, Schmelzp. 140° (Tryllerscher Körper). I. *Untersuchung des Schmitzschen Körpers.* Das Ausgangsmaterial wurde nach Behrend, Schmitz und Tryller[3]) dargestellt. Nebenbei entsteht auch der Tryllersche Körper, der durch sein in Äther unlösliches, mit Wasser sich zersetzendes Chlorhydrat isoliert werden kann und dessen Entstehung durch die Unbeständigkeit der Acetylmethylnitrolsäure erklärt wird. Als Nebenprodukt konnte Blausäure nachgewiesen werden. *Diacetat*: Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht das Diacetat des Schmitzschen Körpers, Schmelzp. 141°, in kaltem Wasser, Äther, Petroläther schwer, in heißem Wasser und Benzol leicht löslich. Das *Dibenzoat* ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, aus viel Eisessig umkristallisiert schmilzt es bei

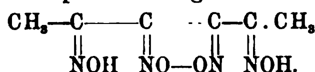
---

[1]) Vergl. J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 426—441. — [2]) Ann. Chem. **309**, 241—251. — [3]) Ann. Chem. **277**, 310; **283**, 209; JB. f. 1894, S. 1074.

220 bis 225° unter Zersetzung. *Einwirkung von Säuren*: Beim Kochen des Schmitzschen Körpers mit Salzsäure entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure wenig α-Isonitrosopropionsäure, Salmiak, Hydroxylamin, flüchtige, stickstoffhaltige Körper, die bei der Reduktion Ammoniak und Spuren primärer Basen bilden, ferner Essigsäure. Der Schmitzsche Körper löst sich in 2 Mol. Alkali und wird durch Säure wieder gefällt, durch Aufkochen der alkalischen Lösung wird Fällung verhindert. Oxydation mit Permanganat und Reduktion mit Zinkstaub lieferten keine faßbaren Produkte. — II. *Untersuchung des Tryllerschen Körpers.* Einige Verbesserungen der Darstellungsmethode des Oxims werden angegeben, so die Reinigung über das mit Wasser sich zersetzende Chlorhydrat. Ein kristallisierendes *Diacetylderivat* lieferte der Tryllersche Körper nicht, das *Dibenzoat* schmilzt, aus Alkohol umkristallisiert, bei 155,5 bis 156,5°. *Zersetzung durch Säuren*: Durch Säuren zerlegt sich der Tryllersche Körper in Kohlensäure, Ammoniak, Hydroxylamin und Essigsäure. Außerdem konnte das ursprüngliche Keton beim Behandeln mit 50 Proz. Schwefelsäure nachgewiesen werden, ebenso bei Anwendung von Salzsäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht das Anhydrid des Tryllerschen Körpers neben Ammoniak und Säuren. Bei der Oxydation mit Salpetersäure konnten nur Essigsäure und Salpetersäure nachgewiesen werden. Dem Tryllerschen Körper sprechen die Verfasser die Formel:



als die wahrscheinlichste zu (*Dioxim des Dimethyldinitrosacyls*), dem Schmitzschen Körper die folgende zu:



Btz.

Arthur Lachmann. Beziehungen von dreiwertigem zu fünfwertigem Stickstoff. Erste Abhandlung. Einwirkung von Zinkäthyl auf Nitro- und Nitrosoverbindungen [1]). — Verfasser versucht die Frage zu entscheiden, ob den Nitroverbindungen die Konstitution $-N\langle^{O}_{O}$ (O—O verbunden) oder $-N\langle^{O}_{O}$ (doppelt gebunden) zukommt. Im zweiten Falle müßten dieselben die gleichen Reaktionen wie die Nitrosoverbindungen $-N=O$ zeigen. Nitroäthan reagiert mit Zinkalkyl unter Bildung

[1]) Amer. Chem. J. 21, 433—446.

von $C_2H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown (C_2H_5)_2}$. Diäthylnitrosamin und Phenylmethylnitrosamin reagieren mit Zinkalkyl nicht, Diphenylnitrosamin dagegen sehr heftig unter Bildung von $(C_6H_5)_2N.NOZn(C_2H_5)_2$, das sich mit Wasser in Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin spaltet. Nitrosobenzol reagiert mit Zinkalkyl bei Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel unter Bildung von Azoxybenzol; in saurer Lösung entsteht Phenylhydroxylamin, Anilin und Äthylanilin. Azoxybenzol reagiert nicht mit Zinkalkyl, was gegen die Brühlsche Formel $C_6H_5N{=}N({=}O)C_6H_5$ spricht. Dimethylnitramin reagiert mit Zinkalkyl nicht, Nitroäthan unter Bildung von Triäthylamin; Nitrobenzol unter Bildung von Phenylhydroxylamin, Anilin, Äthylanilin. Die Resultate der Untersuchung lassen beide in Frage stehenden Formeln für Nitroverbindungen zu. *Btz.*

S. P. Mulliken und E. R. Barka. Reaktionen zur Entdeckung von Nitrogruppen [1]). — Die von den Verfassern empfohlenen Nachweise von Nitrogruppen gründen sich darauf, daß Nitroverbindungen: 1. in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub unter Zusatz von etwas Calciumchlorid Hydroxylamine liefern, die ihrerseits durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen nachgewiesen werden können, 2. auf Anilinrotöl oxydierend wirken, unter Bildung von Rosanilin. Die erste Reaktion zeigen nur noch Azo-, Azoxy- und Nitrosoverbindungen; die zweite Reaktion versagt beim Nitromethan, Nitroäthan und Chlorpikrin wegen ihrer Flüchtigkeit. Andere oxydierend wirkende organische Verbindungen zeigen die gleiche Reaktion. *Btz.*

R. A. Worstall. Direkte Nitrierung von Paraffinen [2]). — Bei der direkten Nitrierung von Paraffinen, die aus amerikanischem Petroleum rein dargestellt waren, wurde folgendermaßen verfahren: Der Kohlenwasserstoff wurde mit konzentrierter Salpetersäure am Rückflußkühler gekocht und die verflüchtigte Säure durch neue ersetzt. Das Öl wurde rektifiziert, nicht angegriffener Kohlenwasserstoff von neuem nitriert, die entstandenen Nitroprodukte durch Wasserdampf getrennt, mit dem nur Mononitroparaffine flüchtig sind; Dinitroparaffine sind nicht flüchtig. Nebenbei entstehen Oxydationprodukte, wie Kohlensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure. *Hexan* liefert 6 Proz. *Nitrohexan* und 4 Proz. *Dinitrohexan*; *Heptan*: 16 Proz. *Nitroheptan* und 24 Proz. *Dinitroheptan*; *Octan*: 17,5 Proz. *Nitrooctan* und 25 Proz. *Dinitrooctan*; *Nonane*: 22 Proz.

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 271—276. — [2]) Daselbst, S. 210—218; vergl. JB. f. 1898, S. 893 f.

Nitrononan und 48 Proz. *Dinitrononan*; *Decane*, *Hendecane* und *Dodecane* Nitroprodukte in verschiedenen Ausbeuten. *Btz.*

R. A. Worstall. Höhere primäre Nitroparaffine [1]). — Die nach dem vorhergehenden Referat erhaltenen Nitroparaffine werden beschrieben: *Nitrohexan*, $C_6H_{12}NO_2$, Siedep. 180 bis 181°, farblose Flüssigkeit, spez. Gew. 0,9605 (17°), löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, bildet mit alkoholischer Kalilauge ein Natriumsalz, das in Wasser und Alkohol löslich ist und mit Silber-, Kupfer-, Quecksilbersalzen Niederschläge und mit Eisensalzen eine rote Farbenreaktion gibt. Durch Reduktion von Nitrohexan mit Eisen und Essigsäure entsteht *Hexylamin*, durch Erhitzen mit Salzsäure auf 120° Hexylsäure, $C_5H_{11}COOH$. *Dinitrohexan* ist ein saures Öl von süßlichem Geruch, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. *Nitroheptan*, Siedep. 193 bis 195°, stellt ein hellgelbes Öl dar, in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther u. s. w. leicht löslich und bildet mit Natron oder Kalilauge ein Natrium- bezw. Kaliumsalz. Durch Reduktion wird *Heptylamin*, $C_7H_{15}NH_2$, erhalten. Setzt man zu der Lösung von Nitroheptan in Kalilauge Bromwasser im Überschuß zu, so entsteht Bromnitroheptan, $C_7H_{14}BrNO_2$, ein stark riechendes Öl; in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Äther. Nitroheptan, in alkoholischer Kalilauge gelöst, gibt mit Natriumnitrit und Schwefelsäure *Heptylnitrolsäure*, $C_7H_{14}N_2O_3$. Konzentrierte Salzsäure liefert *Heptylsäure*, $C_6H_{13}COOH$. *Dinitroheptan* ist ein gefärbtes Öl, in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Äther löslich, sowie in alkoholischer Kalilauge unter Bildung des Natriumsalzes. *Bromdinitroheptan*, $C_7H_{13}Br(NO_2)_2$, wird dargestellt wie oben; Bromnitroheptan, gelb gefärbtes Öl, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Bei der Reduktion von Dinitroheptan werden Ammoniak, Hydroxylamin und neutrale Produkte (Aldehyde?) erhalten. *Nitrooctan*, Siedep. 206 bis 210° unter Zersetzung, spez. Gew. 0,9346 (20°), unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln; in Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes. Die Reduktion liefert *Octylamin*, $C_8H_{17}NH_2$; *Bromnitrooctan*, $C_8H_{16}BrNO_2$, ist eine gelbe Flüssigkeit, löslich wie die entsprechenden Verbindungen. Mit salpetriger Säure entsteht *Octylnitrolsäure*, $C_8H_{16}N_2O_3$, mit Salzsäure bei 120° *Octylsäure*, $C_7H_{15}COOH$. *Dinitrooctan* ist ein gelbes Öl; spez. Gew. 1,0638 (23°); es entspricht ebenso wie *Bromdinitrooctan* den Homologen. *Nitrononan*, Siedep. 215 bis 218° unter Zersetzung; das daraus erhaltene

[1]) Amer. Chem. J. 21, 218—238.

Bromnitrononan, *Nonylamin*, *Nonylnitrolsäure* und *Nonylsäure* verhalten sich wie die Homologen, ebenso Dinitrononan und Bromdinitrononan. *Nitrodekan* besitzt das spez. Gew. 0,9105 (15°) und läßt sich ebenso wie Nitrohendecan [spez. Gew. 0,9001 (15°)] und Nitrododecan nicht mehr destillieren. *Btz.*

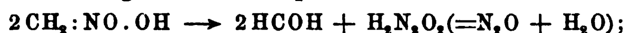
P. Pierron. Über elektrolytische Reduktion nitrierter Fettkörper [1]). — Die Nitrokörper wurden in 10 bis 15 Proz. Schwefelsäure und dem zum Lösen notwendigen Alkohol gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Die Kathode bestand aus Nickel; die Anode aus Platin war von dieser durch eine 15 bis 20 Proz. Schwefelsäure enthaltende Tonzelle getrennt. Elektrolysiert wurde mit 0,4 bis 0,75 Amp. pro Quadratcentimeter. Übersteigt die Temperatur 15 bis 20° nicht, so erhält man Hydroxylaminderivate in einer Ausbeute von 65 bis 80 Proz.; bei Temperaturen von 75° jedoch Amine. Bei Anwendung von konzentrierterer Schwefelsäure oder Salzsäure ist die Reaktion komplizierter. Zunächst entsteht ein Oxim, das sich in Hydroxylamin und Keton oder Aldehyd spaltet. — *Nitromethan* lieferte bei der Reduktion: 1. *β-Methylhydroxylamin*, das durch seine bei 202° schmelzende Verbindung mit Paranitrobenzaldehyd indentifiziert wurde. 2. *Methylamin*, dessen Platindoppelsalz dargestellt wurde. *Nitroäthan* wird in Äthylamin und *Äthylhydroxylamin* übergeführt, dessen Paranitrobenzaldehydverbindung bei 122° schmilzt. Nitropropan lieferte *Propylhydroxylamin*, dessen p-Nitrobenzaldehydverbindung bei 77° schmilzt. *Btz.*

A. Hantzsch und A. Veit. Zur Kenntnis der Isonitrokörper [2]). — Die Untersuchung erstreckt sich auf die Existenz und Eigenschaften der Isonitrokörper bei den Nitroparaffinen, den *α*-Nitroketonen und einigen Substitutionsprodukten des Phenylnitromethans. *Isonitroparaffine* — untersucht wurden Nitromethan, seine bromierten Abkömmlinge, Nitroäthan, Nitropentan — lassen sich aus den Natriumsalzen nicht in freiem Zustande gewinnen, sind jedoch in wässeriger Lösung beständig und durch die saure Reaktion und die Eisenchloridreaktion nachweisbar. Bei Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure findet eine Rückisomerisation statt, bei Anwesenheit freier Mineralsäure tritt Zerfall in Aldehyd und Stickoxyde ein. Die Isomerisationsgeschwindigkeiten lassen sich durch Leitfähigkeitsbestimmungen verfolgen. Echtes Phenylnitromethan bildet mit Ammoniak kein Ammoniumsalz, während aus einer ätherischen Lösung von Phenylisonitromethan

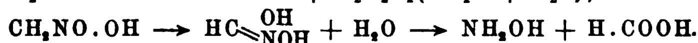
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 780—785. — [2]) Ber. 32, 607—627.

ein solches ausfällt. p-Nitrophenylisonitromethan ist stabil und kann isoliert werden, Phenylmonobromisonitromethan wie die übrigen nicht. *Isonitroketone.* Für Nitroacetophenon, $C_6H_5COCH_2NO_2$, und Nitroaceton, $CH_3.CO.CH_2.NO_2$, wird physikochemisch festgestellt, daß dieselben in Lösungen als Isonitrokörper vorliegen. *Dinitromethan* und *Dinitroäthan* verhalten sich bei Ausschluß von Wasser wie echte Nitrokörper. In wässeriger Lösung dagegen ist Dinitromethan in Isodinitromethan dissoziiert, während Dinitroäthan unverändert bleibt. — Für die freien Isonitrokörper, R.CH.NO.OH, existiert eine Stabilitätsreihe, und zwar wächst die Stabilität mit zunehmender Negativität der Gruppe R. Die Löslichkeit der Isonitrokörper ist infolge der OH-Gruppe größer wie die der Nitrokörper. Hinsichtlich ihrer Stärke (als Säuren) ordnen sie sich dem Gesetze der Stabilität unter. In Form ihrer Salze sind die Isonitrokörper am beständigsten; bei Gegenwart von überschüssigem Alkohol spalten sie sich in zwei Richtungen:



$$2CH_2:NO.OH \longrightarrow 2HCOH + H_2N_2O_2(=N_2O + H_2O);$$



$$CH_2NO.OH \longrightarrow HC\begin{smallmatrix}OH\\NOH\end{smallmatrix} + H_2O \longrightarrow NH_2OH + H.COOH.$$

Der experimentelle Teil enthält Leitfähigkeitsbestimmungen, die die Isomerisierungsgeschwindigkeiten veranschaulichen. Zur Darstellung des p-Nitrophenylisonitromethans wird zwölfstündiges Kochen von Silbernitrat und p-Nitrobenzyljodid in einem bei 50° siedenden Äther-Benzolgemisch empfohlen und Reinigung über das Natriumsalz. Es ist in Wasser schwer löslich und schmilzt bei 91° wie der Nitrokörper, da jener in diesen beim Erhitzen übergeht. Das Natriumsalz bildet rote Kristalle, das Ammoniumsalz goldflimmernde Blättchen. Zum Schluß gibt Verfasser Leitfähigkeitsbestimmungen für Isonitroacetophenon und Dinitroparaffine an. *Btz.*

A. Hantzsch und A. Rinckenberger. Über Nitroform[1]). — Tetranitromethan zerfällt mit alkoholischem Kali in Nitroformkalium und Äthylnitrat. Nitroform ist eine der stärksten organischen Säuren, an sich farblos, in Lösung gelb, die Salze sind meist rot gefärbt. Das wasserfreie Nitroform ist das echte Trinitromethan, das sich aber in Berührung mit Wasser in das Isonitroform, mit Ammoniak in das Isonitroformammonium umlagert. Durch Alkylierung des Silbersalzes entsteht Trinitroäthan, $CH_3-C\equiv(NO_2)_3$, das mit alkoholischem Kali Dinitroäthanalkoholat, $CH_3CN_2O_4K + C_2H_5OH$, gibt, das auch frei beständig und als

[1]) Ber. 32, 628—641.

Säure nachzuweisen ist. Die Konstitution ist: $\begin{matrix} CH_3 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.N\!\begin{matrix} \nearrow O \\ - OC_2H_5 \\ \searrow O.K(H). \end{matrix}$

Experimenteller Teil. Versetzt man Kaliumäthylat mit Tetranitroform, so bildet sich Nitroformkalium als gelbe Kristallmasse; in Wasser löslich, schwer in Alkohol und Äther, explodiert bei 97 bis 99°, zersetzt sich im Exsiccator oder bei längerem Stehen in Kaliumnitrat, Stickoxyd, Stickstoff und Kohlensäure. Schwefelsäure macht das Nitroform frei; der ätherische, anfangs gelbe Auszug wird durch Trocknen über Chlorcalcium farblos, der Chloroform- und Benzolauszug sofort. Es werden Leitfähigkeitsmessungen des Nitroforms, Isonitroforms und seiner Salze angegeben. *Nitroäthan*, wie oben angegeben erhältlich, schmilzt bei 56°, ist unlöslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Vom Dinitroäthanalkoholat und seinen Salzen werden gleichfalls Leitfähigkeitsmessungen mitgeteilt. Nitroäthansilber und Jodcyan liefert Cyannitroform, $CN.C(NO_2)_3$. Versuche mit Benzyljodid, Chlorkohlensäureester und Bromessigester verliefen unbefriedigend. *Btz.*

R. A. Worstall. Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroheptan [1]). — Verfasser untersucht die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf Nitroheptan. Verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure wirken auf dasselbe ein unter Bildung von *Heptylsäure*, $C_6H_{13}COOH$. Bei Anwendung rauchender Schwefelsäure konnte eine *Sulfosäure* in Form ihres *Baryumsalzes* isoliert werden von der Zusammensetzung $\left(C_7H_{14}\!<\!\begin{matrix} SO_3 \\ NO_2 \end{matrix}\right)_2 Ba$, das aus Alkohol in hellroten Kristallen erhalten wurde, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich sind. *Btz.*

M. Konowalow. Die Nitrierung des Menthans und Triäthylmethans [2]). — Das *Menthan* wird nitriert durch HNO_3 1,075 bei 110°. Es entstehen 71 Proz. tertiäre Nitroverbindung und 29 Proz. eines Gemisches primärer und sekundärer Nitroverbindung, von denen die erstere in weit größerer Menge vorhanden ist. Die Zusammensetzung $C_{10}H_{19}NO_2$ wird durch Analyse ermittelt. *Triäthylmethan* läßt sich durch HNO_3 1,075 bei 120° nitrieren und entstehen dabei 57 Proz. tertiäre und 49 Proz. sekundäre Nitroverbindung, welch' letzterer ein wenig primäre beigemengt ist. Die tertiäre hat den Siedep. 190 bis 191°, $d_0^0 = 0{,}9623$, $d_0^{20} = 0{,}9471$,

$$\frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}} = 39{,}437.$$

[1]) Amer. Chem. J. **22**, 164—167. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 1027—1029.

Das Gemisch der sekundären Nitroverbindung mit der primären zeigt den Siedep. 195 bis 197°, $d_0^0 = 0{,}9603$, $d_0^{20} = 0{,}9452$,

$$\frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \cdot \frac{M}{d_0^{20}} = 40{,}065.$$

Lj.

Alkohole.

W. Tischtschenko. Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Alkohole. Die Alkoholate des Aluminiums, ihre Eigenschaften und Reaktionen[1]). — In einem historischen Überblick über die Reaktionsfähigkeit des Aluminiums unterzieht Verfasser unter anderem die Arbeit von Gladstone und Tribe[2]) über die Einwirkung von Aluminium auf Alkohole bei Gegenwart von Jod, bezw. HJ oder AlJ_3, ferner diejenige von J. B. Baille und C. Fery[3]) über Aluminiumamalgam und endlich die Untersuchungen von F. Wislicenus und L. Kaufmann[4]) über die reduzierende Wirkung des letzteren einer eingehenden Erörterung und geht darauf zur Beschreibung seiner eigenen Versuche über. *1. Kapitel. Die Einwirkung von Aluminiumamalgam auf gesättigte Alkohole.* Das Amalgam wird nach Wislicenus und Kaufmann hergesellt und dann der Einwirkung verschiedener Alkohole bei gewöhnlicher oder Wasserbadtemperatur ausgesetzt. Das hierbei entstandene Alkoholat wird unter Anwendung eines Bades von geschmolzenem Woodschen Metall im Vakuum übergetrieben und der Analyse unterworfen. Dargestellt werden *das Methylat, Äthylat, Propylat, Butylat, Isobutylat, Isoamylat,* ferner das *Isopropylat, das sekundäre Butylat und Amylat* und endlich *das tertiäre Butylat und Amylat.* Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine sehr verschiedene; sie wird gemessen nach dem bei gewöhnlicher Temperatur sich entwickelnden Wasserstoff, dessen Menge mit Vergrößerung des Moleküls abnimmt; bei gleichem Molekulargewicht reagieren die primären Alkohole schneller als die sekundären. Isobutylalkohol und tertiärer Amylalkohol zeigen Abweichungen. Zum Eintritt und regelmäßigen Verlauf der Reaktion muß jede Spur von Wasser aus dem Alkohol und von der Oberfläche des Amalgams entfernt werden, doch kann diese Vorsichts-

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 694—770; 784—872. — [2]) Chem. Soc. J. 1875, S. 822; 1876, S. 158; 1881, S. 1. — [3]) Ann. chim. phys. [6] 16, 246. — [4]) Ber. 28, 1323, 1985; JB. f. 1895, S. 782; f. 1889, S. 562 f.

maßregel umgangen werden, wenn metallisches Quecksilber auf den Boden des Gefäßes gebracht wird, so daß die vom Alkohol vollständig bedeckten amalgamierten Aluminiumblechstreifen zu einem Drittel in das Hg tauchen. Ist die Reaktion so eingeleitet worden, so kann sie auch ohne Hg auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler ohne weitere Unterbrechung zu Ende geführt werden. Wo die Reinigung des Alkoholats durch Vakuumdestillation wegen eintretender Zersetzung nicht möglich ist, wird das Rohprodukt in Benzol gelöst, durch Filtration unter Druck von den Verunreinigungen getrennt und nun durch Kristallisation eventuell unter Abkühlung gewonnen. So gelingt es Verfasser, das Aluminat des Trimethylcarbinols in schönen, rhomboidalen Tafeln des triklinen Systems zu erhalten. Letztere, sowie auch die gut ausgebildeten Kristalle des Aluminiumisopropylats, die dem quadratischen System angehören, werden von P. Semjatschenski genauen Messungen unterworfen. Weit mehr Schwierigkeiten hat die Reinigung des Aluminats des Dimethyläthylcarbinols bereitet. Hier muß das Benzol vollständig vertrieben werden; der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und die Lösung starker Winterkälte ausgesetzt. Von den Kristallen läßt Verfasser die Mutterlauge durch wochenlanges Stehen abtropfen und entfernt die letzten Spuren von Toluol und Alkohol durch Na und Paraffin und schließlich durch mehrstündiges Evakuieren. Dargestellt werden vom Verfasser ferner noch die *Aluminiumderivate des Acetessigesters*[1]) *und Malonsäureesters.* Angewandt wird die zuletzt angegebene Methode mit Amalgam und Quecksilber. Ersteres bildet seidenartige Kristalle vom Schmelzp. 79,3°. Siedepunkt bei $b = 7{,}5$ bis 8 mm = 194 bis 194,5°. Der Malonsäureester reagiert bedeutend leichter mit Aluminium. Das entstandene Produkt läßt sich im Vakuum selbst bei $b = 6$ mm ohne Zersetzung nicht destillieren. Aus Benzol kristallisieren glänzende Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. Die Ausbeute ist sehr gering. Durch den sich entwickelnden Wasserstoff wird der Malonsäureester zum Teil unter Bildung von Essigester und CO_2 reduziert. — 2. Kapitel. *Die physikalischen Eigenschaften der Alkoholate des Aluminiums.* Die Alkoholate des Aluminiums sind zumeist feste kristallinische Körper und wird die Kristallisationsfähigkeit durch Anhäufung von Methylgruppen vergrößert. Entsprechend der geringen Neigung zur Kristallisation zeigen die Alkoholate der normalen Alkohole auch keinen scharfen Schmelzpunkt. Die Löslichkeit im eigenen Alkohol nimmt mit

[1]) Vergl. Conrad, Ann. Chem. 188, 272, 273; JB. f. 1877, S. 692.

steigendem Molekulargewicht zu, ebenso diejenige in Toluol; in Benzol und Äther sind sie zumeist leicht löslich. Die physikalischen Konstanten hat Verfasser in nachstehend wiedergegebener Tabelle zusammengestellt.

Al. Alkoholate	d_0^{20}	d_0^0	Schmelzp.	Siedepunkt
Methylat . . .	1,3500	—	schmilzt nicht	kann nicht destilliert werden
Äthylat . . .	1,1423	1,1545	134 —135°	bei 205° bei $b = 14$ mm
Propylat, norm.	1,0578	1,0650	106 —107°	„ 250,5° „ $b = 16$ „
Butylat, norm. .	1,0251	—	101,5—102°	„ 284,5° „ $b = 10$ „
Isobutylat . .	0,9749	—	212 —214°	„ 239° „ $b = 4$ „
Isoamylat . . .	1,0021	1,0117	225 —230°	„ 282° „ $b = 4$ „
Isopropylat . .	1,0346	1,0533	118—118,5°	„ 136,5° „ $b = 6$ „
Butylat, sek. .	0,9671	—	flüssig	„ 181—181,5° „ $b = 8$ „
Amylat, sek. .	—	—	„	„ 210—212°(?) „ $b = 8$ „
Butylat, tert. .	0,9985	—	206,5—207°	Können ohne Zersetzung nicht destilliert werden
Amylat, tert. .	—	—	199 —200°	
Allylat	1,1861	—	etwa 140°	

Die Bestimmung des Schmelzpunktes wird in evakuierten Kapillaren vorgenommen. Das spezifische Gewicht wird in Toluol bebestimmt und wo das wegen zu großer Löslichkeit nicht geht, wird die Methode des Schwebens nach Dufourt angewandt. Für das Isopropylat und sekundäre Butylat wird der Brechungsexponent zu $\eta = 1{,}43208$ bezw. 1,44428 bestimmt. Molekulargewichtsbestimmungen ergeben, daß die Alkoholate des Aluminiums bei 8° je 1 At. Al. im Molekül enthalten. — 3. Kapitel. *Die chemischen Eigenschaften der Alkoholate des Aluminiums.* Die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie schnell. Sowohl ein Überschuß als auch eine unzureichende Menge von Wasser bewirkt die Zersetzung im Sinne folgender Gleichung, $Al(OR)_3 + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,ROH$. In keinem Fall entsteht Al_2O_3. Mit Alkoholen treten doppelte Umsetzungen ein, wofür analoge Beispiele in der chemischen Literatur in großer Menge vorhanden sind und auch vom Verfasser zitiert werden. Im allgemeinen gilt, daß beim Erwärmen der Alkoholate des Aluminiums mit Alkoholen stets primäre Alkohole von einem geringen Molekulargewicht, solche von einem höheren leichter aus der Verbindung verdrängen, als das Umgekehrte der Fall ist. Bei gleichem Molekulargewicht verdrängen primäre Alkohole die sekundären und letztere ihrerseits die tertiären. Auf Grund dieser durch mehrere Versuche festgestellten Regel gelingt es Verfasser, durch doppelte Um-

setzung Aluminiummethylat (aus Isopropylat und Methylalkohol) und *Aluminiumallylat* (aus tertiärem Amylat und Allylalkohol) darzustellen, die durch die direkte Einwirkung der entsprechenden Alkohole auf Aluminiumamalgam in reinem Zustande nicht erhalten werden konnten. Die Versuche, Aluminiumalkoholate des Äthylenglycols und Trimethylenglycols durch direkte Einwirkung darzustellen, waren erfolglos, aber auch durch doppelte Umsetzung mit Isopropylat konnte kein reines Produkt erhalten werden. Bei der Einwirkung von HCl bei 0° auf die in CCl_4 gelösten Alkoholate des Aluminiums verläuft die Reaktion nicht einfach nach der Gleichung $Al(OR)_3 + 3\,HCl = AlCl_3 + 3\,ROH$, sondern es bilden sich dabei Verbindungen der Form $AlCl_3 . 3\,ROH$, ähnlich den bekannten Verbindungen der Chloride anderer Metalle mit Alkoholen. Aus dem Isopropylat und Isobutylat erhält Verfasser die Verbindungen der Zusammensetzung $AlCl_3 . 3\,C_3H_7OH$ und $AlCl_3\,3\,C_4H_9OH$ (Nadeln). Sie sind sehr hygroskopisch und werden durch Wasser stürmisch zersetzt. Was die Einwirkung der Haloidderivate der Grenzkohlenwasserstoffe auf Alkoholate des Aluminiums anbetrifft, so stellt Verfasser aus seinen Versuchen mit Äthylat und Jodäthyl, Chloroform und Äthylenbromid einerseits und Isopropylat und Jodäthyl andererseits fest, daß bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° eine Reaktion nicht eintritt, während bei 170 bis 180° in zugeschmolzenen Röhren allem Anscheine nach eine Zersetzung des Alkoholats, nicht aber eine doppelte Umsetzung erfolgt. Aluminiumisopropylat wirkt in Benzollösung auf Dibrompropylalkohol nach der Gleichung $Al(C_3H_7O)_3 + 3\,CH_2Br . CHBrCH_2OH = Al(CH_2Br . CHBrCH_2O)_3 + 3\,C_3H_7OH$ ein. Es wird ein dickes, gelbes Öl erhalten, das in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz erstarrt. Es ist in Petroläther nicht löslich und kann auf diese Art von unzersetztem Alkoholat und Dibrompropylalkohol getrennt werden. Durch Wasser wird es, wie alle Alkoholate, zersetzt. Acetylchlorid reagiert mit Aluminiumäthylat nach folgender Gleichung unter Bildung von Essigsäureäthylester: $Al(OC_2H_5)_3 + 3\,C_2H_3OCl = AlCl_3 + 3\,C_2H_3OC_2H_5O$. Durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Aluminiumalkoholate gelingt es Verfasser, neutrale Salze des Al von schwachen organischen Säuren darzustellen, die durch Wasser zersetzt werden. So entsteht nach der Gleichung $Al(OC_2H_5)_3 + 3\,(C_2H_3O)_2O = Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\,C_2H_5OC_2H_3O$, das Al-Salz der Essigsäure als leichtes, weißes Pulver, das in Wasser klar löslich ist. Über 200° zersetzt es sich unter Bildung von Aceton und Essigsäure. Durch Behandlung des mit Benzol über-

gossenen Äthylats mit CO_2 entsteht das basische Salz $Al(CO_3C_2H_5)(OC_2H_5)_2$, mit SO_2 die Verbindung $Al(SO_3C_2H_5)_2(OC_2H_5)$. Sie stellen halbdurchsichtige, feste Massen dar, die mit Säuren oder beim längeren Stehen CO_2 bezw. SO_2 entwickeln. Verfasser sieht in ihnen ätherartige Verbindungen der komplexen Aluminiumkohlensäure, $[Al(O-C=O).(OH)_3]$, und aluminiumdischwefligen Säure, $[Al(O-SO)_2(OH)_3]$. Aldehyd reagiert mit den Alkoholaten schon bei gewöhnlicher Temperatur und es entsteht neben aldehydartigen Verbindungen (Crotonaldehyd?) Essigsäureäthylester. Diese interessante Reaktion will Verfasser noch genauer untersuchen und auch auf andere Aldehyde ausdehnen. Aceton gibt bei 100° Kondensationsprodukte, die nicht näher untersucht werden. Essigester wirkt gar nicht ein. Somit verhalten sich die Alkoholate des Aluminiums im allgemeinen ganz ähnlich denjenigen des Natriums, nur wirken sie weit weniger energisch, was teilweise schon durch die thermochemischen Daten zu erklären ist. — 4. Kapitel. *Die trockene Destillation der Alkoholate des Aluminiums.* Aus seinen Versuchen folgert Verfasser, daß die Zersetzung der Alkoholate der aliphatischen Reihe im allgemeinen ganz gleichartig verläuft. Zuerst schmelzen sie (mit Ausnahme des Methylats), dann fangen sie an zu sieden unter teilweiser Sublimation, 50 bis 60° höher beginnt die Zersetzung und zwar für diejenige der primären Alkohole bei etwa 320°, für das Isopropylat bei 240 bis 245° und das tertiäre Butylat schon beim Schmelzpunkt von 140°. Als Rückstand wird fast reines Al_2O_3 erhalten. In den Zersetzungsprodukten ist stets, außer beim tertiären Butylat, der entsprechende einfache Äther enthalten. Bei allen, außer dem Methylat, wird ferner der entsprechende Alkohol und ungesättigter Kohlenwasserstoff erhalten. Endlich entsteht noch stets, wenn auch in geringer Menge, Aldehyd, Wasserstoff und gesättigter Kohlenwasserstoff (CH_4?). Nach der Meinung des Verfassers geht die Zersetzung nach folgenden Gleichungen vor sich: $2\,Al(OR)_3 = Al_2O_3 + 3\,R_2O$. Je weniger beständig der Äther ist, desto leichter zerfällt er in ungesättigten Kohlenwasserstoff und Wasser, welch letzteres wieder auf das Alkoholat einwirkt, $(C_nH_{2n+1})_2O = H_2O + 2\,C_nH_{2n}$ und $2\,Al(C_nH_{2n+1}O)_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 6\,C_nH_{2n+1}(OH)$. Hiernach läßt sich die Bildung von Aldehyden, Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht erklären und sieht sich Verfasser daher veranlaßt, die Zersetzung der Äther einem speziellen Studium zu unterwerfen. — 5. Kapitel. *Die Zersetzung der Alkohole, einfachen Äther und Aldehyde bei hoher Temperatur.* Da, wie aus angeführten Literaturangaben zu ersehen, die Alkohole

sich erst bei einer Temperatur zersetzen, die weit höher liegt, als diejenige, bei der die Alkoholate behandelt wurden, so ist es unwahrscheinlich, daß die Aldehyde als Zersetzungsprodukte der Alkohole auftreten. Methyläther ergibt beim Durchleiten der Dämpfe durch eine schwach erhitzte Verbrennungsröhre, die mit Glasscherben gefüllt ist, bei etwa 400° Formaldehyd und Paraldehyd und außerdem ein Gasgemisch, das in der Hauptsache aus CH_4 besteht, nebenbei sind noch gleiche Teile H und CO vorhanden. Bei höherer Temperatur entstehen die drei Gase in annähernd gleicher Menge. Die Zersetzung geht somit gemäß folgenden Gleichungen vor sich: $CH_3{-}O{-}CH_3 = CH_2O + CH_4$ und $CH_2O = H_2 + CO$. Analog zerfallen Methyläthyläther und Methylpropyläther nach den Gleichungen: $CH_3{-}O{-}C_nH_{2n+1} = CH_2O + C_nH_{2n+2}$ und $CH_3{-}O{-}C_nH_{2n+1} = CH_4 + C_{n-1}H_{2n-1}.CHO$. Die Gasanalyse ergibt, daß neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte, ferner CO und H_2 entstehen. Analog verhalten sich Äthyl- und Propyläther. Formaldehyd entsteht auch hier in kleiner Menge. Die Zersetzung von Acet- und Propionaldehyd ergibt ein Gasgemisch, das in der Hauptsache aus Methan und CO besteht, neben geringen Mengen von Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. — 6. Kapitel. *Die Stellung der Alkoholate des Aluminiums unter änlichen Verbindungen anderer Metalle.* Verfasser führt für alle acht Gruppen des periodischen Systems die bekannten analogen Verbindungen unter Zitierung der bezüglichen Literaturangaben an und findet, daß die Zinkalkoholate in bezug auf die Zersetzung bei der trockenen Destillation den Alkoholaten des Aluminiums am nächsten stehen. — 7. Kapitel. *Über die Ursache der Reaktionsfähigkeit des amalgamierten Aluminiums.* Verfasser führt die Betrachtungen von Henze[1]) und Hillger[2]) an, widerlegt die Meinung von Wislicenus[3]) und findet die Erklärungsversuche von Ditte[4]) und Weeren[5]) den Tatsachen am meisten entsprechend. *Lj.*

A. Sachs. Über die Einwirkung von Phosphortribromid auf die isomeren einwertigen Alkohole[6]). — Untersucht wurde die Einwirkung von Phosphortribromid auf die primären Äthyl-, Isobutyl- und Isopropylalkohole und auf den tertiären Amylalkohol. Bei den ersten drei mußte das Reaktionsgemisch gut gekühlt werden; im übrigen verlief die Reaktion bei allen in gleicher

---

[1]) Ber. **11**, 677; JB. f. 1878, S. 244. — [2]) Amer. Chem. J. **19**, 599; JB. f. 1897, S. 1135. — [3]) J. pr. Chem. [2] **54**, 18; JB. f. 1896, S. 120. — [4]) Compt. rend. **127**, 919. — [5]) Ber. **24**, 1798; JB. f. 1891, S. 556. — [6]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 43—44.

Richtung unter Bildung von phosphoriger Säure und den Bromalkylen der entsprechenden Alkohole. An tertiärem Bromamyl erhielt Verfasser 95 Proz. der Theorie. *Lj.*

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. Die Benzalverbindungen einiger mehrwertiger Alkohole[1]). — Die Verfasser haben das optische Drehungsvermögen der Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit den zugänglichen Hexiten, sowie der freien Alkohole in 0,5 proz. Lösung bei Gegenwart von Ammoniummolybdat nach der Vorschrift von Gernez, ferner die Löslichkeit der Benzalkörper, die Zeit der Zersetzung mit dem zwanzigfachen Gewicht kochender Normal-Schwefelsäure sowie die Schmelzpunkte zusammengestellt und großenteils neu bestimmt.

	Spez. Drehungsverm.			In 10 ccm gesätt. Lösung von 16 bis 18° C in			Zers. mit H_2SO_4 nach Stdn.	Schmelzpunkt
	in $^1/_4$ bis $^1/_2$proz. Lösung	d. freien Alkoh. m. Am.-Molybd.						
		$\frac{6.75}{24}$ Mol.	m. 2 ccm n.-H_2SO_4 25 ccm	Aceton mg	Chloroform mg	Alkohol mg		
Dibenzalerythrit	0° [2])	0°	0°	34	364	2	—	201° [5])
Monobenzalarabit	—	— 42°	— 94°	—	—	—	—	152° [5])
Dibenzaladonit .	0° [2])	0°	0°	64	136	14	—	165° [5])
Dibenzalxylit . .	0° [2])	—	—	110	85	—	—	175° [5])
Dibenzalrhamnit	— 55° [2])	— 43°	— 115°	70	255	110	$1^1/_2$	203°
Monobenzal-d-sorbit	+ 6° [3])	—	—	sehr leicht lösl.			—	175° [6])
Dibenzal-d-sorbit	+ 29° [4])	+ 41°	+ 90°	544	16	10	$^1/_2$	163° [6])
Tribenzalmannit	— 13° [2])	+ 43°	+ 120°	42	875	10	8	213—218° [5])
Tribenzal-l-idit .	— 6° [4])	+ 107°	+ 37°	47	17	5	2	215—218° [5])
Tribenzal-d-talit	— 40° [2])	+ 60°	+ 8°	30	442	Spur.	6	210° [5])
Dibenzaldulcit .	0° [2])	0°	0°	42	83	„	—	215—220° [5])
Dibenzalperseït .	— 60° [4])	+ 48°	+ 132°	4	Spur.	2	—	230—235° [5])

Kw.

S. P. Mulliken und H. Scudder. Eine einfache Farbenreaktion auf Methylalkohol[7]). — Ein alkoholisches Destillat von nicht mehr als etwa 20 Proz. Gehalt (3 ccm) wird durch Eintauchen einer hellrot glühenden Kupferspirale teilweise oxydiert und mit einem Tropfen einer $^1/_2$proz. wässerigen Resorcinlösung

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 150—152. — [2]) In Chloroform. — [3]) In Alkohol. — [4]) In Aceton. — [5]) E. Fischer. — [6]) Meunier. — [7]) Amer. Chem. J. 21, 266—271.

vermischt. Wird die Mischung auf konzentrierte Schwefelsäure geschichtet, so entsteht bei Gegenwart von Methylalkohol und daraus gebildetem Formaldehyd an der Trennungsschicht eine rosenrote Färbung. Ein schmutzig weiß oder rötlich gefärbtes Coagulum in der Oberschicht verdichtet sich allmählich zu purpurroten Flocken. Die Resorcinmenge gilt für Lösungen mit nicht viel weniger als 0,1 Proz. Methylalkohol, bis 0,01 Proz. gibt ein Zehntel des Resorcinzusatzes nach mehrstündigem Stehen noch genügende Reaktion. Ähnliche rötliche Farben liefern von sehr zahlreichen untersuchten Stoffen nur die — in wässerigen Destillaten etwas dissoziierten — Methylester und Methyläther, ferner sekundärer und tertiärer Butylalkohol, Dimethyläthylcarbinol und Ameisensäure, letztere ist bei größeren Mengen vor der Destillation zu neutralisieren. Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl-, Hexyl-Octyl-, Capryl- und Allylalkohol, ferner Äthyläther, Aceton, Furfurol, Milchsäure, Arabinose, Dextrose, Lävulose, „Sucrose“ (Saccharose? Ref.), Maltose, Lactose geben gelbe, bernsteinfarbige oder ockerbraune Töne, Glycerin und Erythrit bräunliches Purpur. 1 Tl. Methylalkohol kann noch neben 10 Tln. Äthylalkohol erkannt werden. Der Farbstoff ist wahrscheinlich Resaurin oder vielleicht eine Diphenylmethanverbindung. Die von Hehner statt des Resorcins empfohlene Verwendung von Phenol, Milch oder Caseïn gibt weniger eindeutige Ergebnisse. Nach Lebbin soll beim Kochen von Formaldehyd mit Resorcin und Natronlauge eine lebhafte rote Farbe entstehen, doch ist die Reaktion bei Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol unbrauchbar. Trillats Vorschlag, Formaldehyd auf Dimethylanilin wirken zu lassen, beansprucht etwa eine Stunde zur Ausführung, scheint aber sonst empfehlenswert, seine letzte Mitteilung über Verwendung von Resorcin konnte bei der Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit noch nicht berücksichtigt werden. *Kw.*

E. Jandrier. Eine Farbenreaktion zum Nachweis von Methylalkohol[1]). — Zum Nachweis des Methylalkohols haben Mulliken und Scudder[2]) eine Farbenreaktion mit Resorcin empfohlen, die indessen nach dem Verfasser auch bei Anwesenheit geringer Mengen Acroleïn und Furfurol eintritt. Vorteilhafter verwendet man Gallussäure statt Resorcin, wie dies Barbet und Jandrier[3]) in Vorschlag gebracht haben. *Gthr.*

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 156; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1296. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 266; vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 1, 325; JB. f. 1896, S. 2211.

A. Trillat. Vervollkommnung des Nachweises von Methylalkohol in Äthylalkohol [1]. — Die Arbeit enthält eine Verbesserung des von Trillat früher mitgeteilten Verfahrens [2]. Der Nachweis von noch 0,2 Proz. Methylalkohol in Äthylalkohol gelingt in folgender Weise: Die 10 ccm absolutem Alkohol entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit Wasser zu 150 ccm aufgefüllt und mit 70 ccm 20proz. Schwefelsäure und 15 g Kaliumdichromat versetzt. Bei der nach 20 Minuten erfolgenden Destillation werden vom Destillat die ersten 25 ccm nicht benutzt, von den folgenden 100 ccm 50 ccm mit sorgfältig gereinigtem Dimethylanilin unter häufigem Umschütteln drei Stunden lang im verschlossenen Kölbchen auf 70 bis 80° erhitzt, mit Soda alkalisch gemacht und 25 ccm abdestilliert. Wird nun der mit Essigsäure angesäuerte Rückstand mit einigen Tropfen einer Aufschwemmung von 1 g Bleisuperoxyd in 100 ccm Wasser gekocht, so färbt sich die Flüssigkeit nur bei Anwesenheit von Methylalkohol im Äthylalkohol blau. Quantitative Bestimmungen können auf colorimetrischem Wege ausgeführt werden. *Gthr.*

Jules Wolff. Eine Verbesserung des Verfahrens von Trillat zum Nachweis von Methylalkohol in Alkoholen [3]. — Angesichts der Tatsache, daß das Destillat reinen, mit Chromatgemisch oxydierten Äthylalkohols sich beim Trillatschen Verfahren ebenso verhält, wie bei Anwesenheit von Methylalkohol, hat Verfasser das im vorstehenden Referat beschriebene Verfahren dahin abgeändert, daß er das mit Dimethylanilin versetzte Destillat nicht 3 Stunden auf 70 bis 80° erhitzt, sondern 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen läßt, mit Sodalösung genau neutralisiert und 30 ccm abdestilliert, im übrigen fast genau so verfährt, wie Trillat vorgeschrieben hat. *Gthr.*

Berthelot. Über die Synthese des Alkohols [4]. — Historische Bemerkung, nach der die Synthese des Alkohols aus Äthylen und Schwefelsäure nicht von Hennell, wie viele Lehrbücher angeben, sondern vom Verfasser herrührt. *Kw.*

Wilkening. Darstellung von verdünntem Weingeist aus hochprozentigem Alkohol [5]. — Es wird eine Tabelle mitgeteilt, welche die Gewichtsmengen hochprozentigen Alkohols von be-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. **4**, 42—44; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 641—642. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **3**, 294; JB. f. 1898, S. 914. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **4**, 183—184; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 229—230. — [4]) Compt. rend. **128**, 862—864; Bull. soc. chim. [3] **21**, 362—363; Ann. chim. phys. [7] **17**, 324—326. — [5]) Pharm. Zeitg. **44**, 75.

stimmtem spezifischen Gewicht zur Herstellung eines Kilo 90proz. Alkohols angibt. *Gthr.*

A. und P. Buisine. Über die Regeneration des denaturierten Alkohols mit Chlorkalk[1]). — Von R. Duchemin ist behauptet worden, der mit Methyläthylketon denaturierte Alkohol lasse sich mit Chlorkalk und Destillation wieder trinkbar machen. Verfasser bestreitet dies, weil das entstandene Chloroform sich nicht vollständig abscheiden lasse, weil das als Denaturierungsmittel verfügbare Keton auch Bestandteile enthalte, welche nicht in Chloroform übergehen und weil auch die Ketone unter den Verhältnissen der Praxis sich mit Chlorkalk nicht vollständig zu Chloroform umsetzen, sondern teils unverändert bleiben, teils Chlorsubstitutionsprodukte liefern. Auch aus äußeren Gründen hält Verfasser das Verfahren nicht für geeignet, das Steuerinteresse zu gefährden, insbesondere verlaufe die Reaktion mit größeren Mengen oft stürmisch und sei daher bei solchen nicht ohne Gefahr. *Kw.*

L. Cuniasse. Über die Einwirkung starker Natronlauge auf Methylacetat bei Gegenwart von Methylalkohol und Aceton[2]). — Aceton in denaturiertem Spiritus läßt sich bei Gegenwart von Essigsäuremethylester und Methylalkohol durch Schütteln mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,3 nicht sicher bestimmen, da der in methylalkoholischer Lösung quantitativ verseifbare Ester bei Anwesenheit von Aceton nicht zersetzt wird und sich gleichzeitig mit diesem abscheidet. *Gthr.*

H. Droop Richmond. Die Bestimmung von Alkohol und Äther bei Gegenwart von Petroleumäther[3]). — Werden Gemische von Äther, Petroleumäther und etwas Alkohol mit äthergesättigtem Wasser geschüttelt, so nimmt dieses den Alkohol auf und gibt Äther ab. Wird die Ätherschicht dann ein zweites Mal mit äthergesättigtem Wasser behandelt, so nimmt sie ebensoviel Äther auf, wie das erste Mal. Die Volumänderungen erlauben also, den Alkoholgehalt zu berechnen. Um in solchen Gemischen den Petroleumäther zu bestimmen, löst man den Äther — nach Ausschütteln des Alkohols — unter Kühlung und Schütteln in der vierfachen Menge einer Mischung von gleichen Teilen 90proz. Schwefelsäure und Eisessig. Petroleumäther kann wiedergewonnen werden durch Auflösen der übrigen Bestandteile in Schwefelsäure.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 446—448; J. Pharm. Chim. [6] 9, 429—431. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 346—347; Ref. Chem. Centr. 70, II, 975. — [3]) Analyst 24, 201—202.

Die mitgeteilten Zahlen zeigen Differenzen von nicht mehr als eins vom Hundert. *Kw.*

L. Bernegau. Über festen Spiritus [1]). — Ein in den Handel gebrachter, sogenannter fester Spiritus, eine weiße, paraffinähnliche, gelatinöse Masse, enthielt 8 Proz. Rückstand und 92 Proz. 90 proz. denaturierten Alkohol. Verfasser stellte Brennstofftabletten her, indem er Spiritus von Kieselguhr aufsaugen ließ und die Masse mit Harzlösung härtete. *Gthr.*

Louis Henry. Über die Derivate des Nitroäthanols, $OH.CH_2-CH_2.NO_2$ [2]). — A. Derivate der Alkoholgruppe. *Mononitroäthylchlorid* entsteht aus Chlorjodäthylen und salpetrigsaurem Silber oder aus Nitroäthylalkohol und Phosphorpentachlorid, dagegen liefert Nitroäthylalkohol mit trockener Salzsäure Hydroxylamin und Chloressigsäure. Das Chlornitroäthan ist eine farblose, stechend riechende und schmeckende Flüssigkeit von der Dichte 1,405/7° und dem Siedep. 173 bis 174°, 756 mm. Mit Formaldehyd konnte kein Kondensationsprodukt erhalten werden, ebensowenig wie mit 1,2-Nitrochlorpropan, während die Isomeren mit Halogen und Nitrogruppe an *einem* Kohlenstoffatom sich leicht kondensieren. *Nitroäthylacetat*, $NO_2.CH_2.CH_2.C_2H_3O_2$, aus Nitroäthylalkohol und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid; letzteres greift in der Kälte die $CH_2.NO_2$-Gruppe nicht an und kann durch Wasser leicht entfernt werden. Der Ester bildet eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von erfrischendem Geruch und äußerst scharfem Geschmack. Die Dichte ist kleiner als die des Alkohols und gleich 1,2132, der Siedepunkt liegt bei 118 bis 119°, 30 bis 35 mm, wie der des Alkohols; die Dampfdichte ergab sich zu 4,46 (statt 4,59). *Mononitroäthyloxyd* (Nitroäthyläther), $NO_2.CH_2.CH_2.OC_2H_5$, wurde am Rückflußkühler aus Monojodäther mit Silbernitrit in Substanz erhalten. Der Äther bildet eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit mit stechendem Geruch und stechend bitterem Geschmack; Dichte 1,148/16°, Siedep. 178°, 760 mm, Dampfdichte nach Hofmann 3,97 (statt 4,11). Den Aldehyd und die Säure darzustellen, gelang mit Hilfe von Chromsäure nicht. B. Derivate der Gruppe CH_2NO_2. Aus einer Kondensation mit Formaldehyd kann das Mononitrotrimethylenglycol, $(CH_2.OH.CH.NO_2.CH_2.OH)$, erwartet werden, welches jedoch nicht dargestellt wurde, oder das *tertiäre Nitroisobutylglycerin*, $C.NO_2.(CH_2.OH)_3$. Ein Stückchen

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. **8**, 400—402. — [2]) Belg. Acad. Bull. [3] **37**, 162—174; Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 255—266.

Pottasche leitet die Reaktion in dem Gemisch von 5 g Nitroäthanol mit 9 g 40 proz. Formaldehyd ein. Die sich verdickende und bräunende Flüssigkeit wird durch einige Tropfen Salzsäure entfärbt und scheidet im Vakuum über Schwefelsäure das Nitroglycerin in großen Nadeln vom Schmelzp. 158° ab. Nitroäthanol kondensiert sich mit 2 Mol. Methylenpiperidinalkohol ($C_5H_{10}N . CH_2 . OH$). Die Verbindung $CH_2 . OH . C . NO_2 . (CH_2N . C_5H_{10})_2$ kristallisiert aus Alkohol oder Äther in feinen, leicht gelblichen, aromatisch riechenden, aber geschmacklosen Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. Von den nach der Theorie möglichen drei Natriumverbindungen des Nitroäthanols wurde durch Natriumäthylat in alkoholischer Lösung oder durch Natrium in Äther, die der Formel $NaHC . NO_2 . CH_2OH$ entsprechende, bereits von Victor Meyer beschriebene erhalten. Im Anhang beschreibt Verfasser das Mononitroglycerin aus Formaldehyd und dem aus Nitromethan und Isobutylaldehyd entstehenden Nitroisopentanol. 4 g Nitroamylalkohol und 6 g 40 proz. Formaldehyd wurden mit wenig Kaliumcarbonat geschüttelt, das mit Äther extrahierte Glycerin der Kristallisation überlassen. Es kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln mit schwachem Geruch nach Isobutylaldehyd und schwach bitterem Geschmack und schmilzt im Kapillarrohr bei 103 bis 104°. *Kw.*

Guerbet. Über die Einwirkung von Gärungsamylalkohol auf seine Natriumverbindung [1]). — Bei der Reduktion aromatischer Säuren in siedendem Amylalkohol durch Natrium entsteht Isovaleriansäure und das Lösungsmittel reichert sich an höher siedenden Bestandteilen an. Wird zu deren Darstellung Amylalkohol mit Natrium 24 Stunden lang im Sieden erhalten, so entstehen neben Wasserstoff ein Alkohol, $C_{10}H_{22}O$, sein Isovaleriansäureester und die zugehörige Säure $C_{10}H_{20}O_2$. Der angewandte Amylalkohol zeigte den Siedep. 130 bis 132°. Der Verfasser beabsichtigt, ähnliche Synthesen mit anderen Alkoholen, zunächst mit völlig reinem, inaktivem Amylalkohol zu versuchen (vgl. das folgende Referat). *Kw.*

Guerbet. Über die Einwirkung von Äthyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol auf ihre Natriumverbindungen [2]). — Der nach dem vorhergehenden Referat aus Amylalkohol und Natriumamylat entstehende Alkohol, $C_{10}H_{22}O$, wurde aus einem nach Pasteurs Verfahren gereinigten Amylalkohol vom Siedep. 131,5° dargestellt. Er wird vom Verfasser als „*Diamylalkohol*“ (alcool diamylique)

---

[1]) Compt. rend. **128**, 511—513; J. Pharm. Chim. [6] **9**, 278—281. —
[2]) Compt. rend. **128**, 1002—1004; Bull. soc. chim. [3] **21**, 487—491.

bezeichnet und bildet eine farblose, schwach riechende, bei — 20° noch nicht erstarrende Flüssigkeit vom Siedep. 211° (korr.), die Dichte beträgt bei 0° 0,8491. Kaliumbisulfat liefert bei 0° einen nach Terpentin riechenden Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{20}$, vom Siedep. 155° und der Dichte 0,7705. Phosphorsäureanhydrid ergab ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welches zwischen 150 und 300° siedete und aus dem kein einheitlicher Körper abgeschieden werden konnte. Mit Phosphorpentachlorid wurde das Chlorid, $C_{10}H_{21}Cl$, als farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedep. 130 bis 132° bei 70 mm Druck erhalten, welche sich beim Erwärmen unter Atmosphärendruck unter Färbung und Salzsäureentwickelung zersetzt. Mit Acetylchlorid wurde der Essigester von der Dichte 0,8701, 0° und dem Siedep. 132 bis 133° (korr., bei 50 mm Druck) und 218 bis 220° (bei 760 mm) gewonnen. Der Isovaleriansäureester entsteht bei der Darstellung des Alkohols in geringer Menge, er siedet bei 258 bis 259° (760 mm) und 173 bis 175° (80 mm). Der Benzoësäureester wird mit Benzoylchlorid erhalten und siedet bei 210 bis 212° (korr., 40 mm). *Divaleriansäure*, $C_{10}H_{20}O_2$, wird aus dem Alkohol durch Oxydation, z. B. mit geschmolzenem Kali oder mit Chromsäuremischung, gebildet. Sie ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von sehr schwachem Geruch, welche bei 162 bis 163° unter 50 mm Druck, unter 760 mm bei 248 bis 250° (korr.) siedet. Das Chlorid siedet bei 115° 60 mm, das Amid schmilzt bei 112°, es löst sich wenig in Wasser, dagegen leicht in Alkohol. Äthylalkohol wirkt auf Natriumäthylat beim Sieden in offenen Gefäßen nicht ein, in geschlossenen Röhren bilden sich bei 210° innerhalb 24 Stunden nur Äthylen, Wasserstoff und Essigsäure. Isobutylalkohol wirkt auf Natriumisobutylat selbst bei 210° nur wenig, dabei bilden sich Isobuttersäure und eine neutrale Flüssigkeit, welche zwischen 115 und 150° siedet. *Kr.*

J. Walther. Zur Einwirkung des Chlorzinks auf Amylalkohol[1]. — Bei Zersetzung von Gärungsamylalkohol (Siedep. 130 bis 132°) mit Chlorzink erhielt der Verfasser die Amylene und deren höhere Homologe, Isopentan und Homologe, Polymere des Amylens und Oxydationsprodukte des Alkohols, ferner auch niedrigere Homologe des Amylens und Pentans, 20 Proz. Wasserstoff und Halogenderivate des Pentans. Verbindungen vom Typus RZnCl, welche zur Erklärung der Umsetzungen vorausgesetzt werden, lassen sich voraussichtlich nicht aussondern; falls sie entstehen, ist auch die Bildung metallorganischer Zinkverbindungen

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 41—45.

anzunehmen und diese wäre aus dem Auftreten leicht flüchtiger Zinkverbindungen zu erschließen. Das bei 180 bis 190° erhaltene Destillat aus einem mit Kalk getrockneten und unter trockener Kohlensäure mit Chlorzink zersetzten Amylalkohol enthielt in der Tat erhebliche Mengen Zink. Wie die Verbindungen RZnCl zustande kommen, ist streitig; Verfasser glaubte zunächst, daß die Hydroxylgruppe direkt durch ZnCl ersetzt werde, ohne die vorhergehende Zwischenstufe der von Kondakow beschriebenen Doppelverbindungen der Olefine mit Chlorzink. Jedoch scheint ZnCl an Stelle des Hydroxylwasserstoffs einzutreten, wenigstens wurde aus dem wasserfreien Gemisch von Amylalkohol und Chlorzink nach Erwärmen auf 40° durch Ausäthern und Fällen mit Petroleumbenzin eine gelbrote, ölige Flüssigkeit erhalten, deren Reinigung nicht völlig gelang, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber auf die Formel $C_5H_{11}OZnCl$ hinweisen. *Kw.*

H. Droop Richmond und F. R. O'Shaugnessy. Die Prüfung von Handels-Amylalkohol [1]). — Um geeigneten Amylalkohol zur Milchfettbestimmung nach Leffmann-Beam und Gerber beschaffen zu können, empfehlen die Verfasser auf Grund ihrer Versuche folgende Anforderungen: Dichte 0,8145 bis 0,816 (15,5°/15,5°), Siedepunkt nicht unter 124°, für höchstens ein Fünftel zwischen 124 und 127,5°, für höchstens 6 Proz. über 130,5°. Eine Mischung von 10 ccm mit 10 ccm Salzsäure 1,17 soll klar und farblos sein und sich mit 1,5 ccm Wasser dauernd trüben. Ein diesen Anforderungen entsprechender Amylalkohol besteht im wesentlichen aus einer Mischung von aktivem und Iso-Amylalkohol und wenig Isobutylalkohol, die optische Drehung einer Schicht von 200 mm beträgt etwa —1,8 bis —2,7°, der Ausdehnungskoëffizient ist nicht merklich verschieden von dem von Kopp, Pierre u. a. ermittelten. Marquardts Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls durch quantitative Oxydation mit Kaliumbichromat ist nach den Versuchen der Verfasser ganz unzuverlässig, weil die Alkohole mit Seitenketten dabei abgebaut werden. *Kw.*

Enrico Rimini. Über eine Farbenreaktion des Vinylalkohols [2]). — Bei der raschen Fettbestimmung in Milch und Käse nach Bodzynski mit Salzsäure und Äther fiel zuweilen eine blauviolette Färbung auf, welche bald in dunkelbraun überging. Als Bedingung wurde ermittelt, daß der Äther Vinylalkohol enthielt. Außer mit den Eiweißstoffen der Milch entsteht die Färbung auch mit ihren

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 107—109. — [2]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 390—393.

ersten Abbaukörpern, Albuminoiden und Peptonen, dagegen nicht mehr mit Amidosäuren, Phenolen und Indolen, auch nicht mit Peptonen, die längere Zeit mit Salzsäure erwärmt waren. Die von Liebermann beschriebene Reaktion auf Albuminoide, welche auf Violettfärbung nach Auskochen mit Alkohol und Waschen mit Äther auf Zusatz von starker Salzsäure beruht und welche bei Anwendung von Albuminoiden, Globulinen und Sintoninen eintritt, dagegen bei Hämoglobin, Conhydrin und Keratin ausbleibt, beruht nach dem Verfasser auf einem Gehalt des Äthers an Vinylalkohol. Der Handelsäther hat nach Ansicht von Richardson, der Verfasser beitritt, Sauerstoff aufgenommen, welcher zunächst Wasserstoffsuperoxyd und demnächst Vinylalkohol bildet. *Kw.*

N. Speransky. Zur Frage der Reduktion des Allylalkohols[1]). — Während Tollens[2]) weder in saurer, noch in alkalischer Lösung den Allylalkohol zu reduzieren vermochte, gelang diese E. Linnemann[3]), der durch Reduktion mit Zinn und schwacher H_2SO_4 eine Ausbeute an Propylalkohol von 11 Proz. erzielte. Verfasser reduziert den Allylalkohol in alkalischer Lösung (25 proz. KOH-Lösung) mit Aluminiumdrehspänen, die er nach und nach in das ständig gekühlte Reaktionsgemisch einträgt. Nach fünf Tagen ist die Reaktion so gut wie beendet. Das Reaktionsgemisch wird destilliert und der Propylalkohol mit K_2CO_3 ausgesalzen. Die letzten Spuren von Allylalkohol werden durch Bromieren in Tetrachlorkohlenstofflösung und nachherige fraktionierte Destillation entfernt. Das entstandene Produkt zeigt alle Eigenschaften und physikalischen Konstanten des Propylalkohols. *Lj.*

Ph. Barbier. Synthese des Dimethylheptenols[4]). — $(CH_3)_2C = CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$ wurde nach Saytzeffs Verfahren, jedoch unter Verwendung von Magnesium an Stelle des Zinks, aus natürlichem, in wasserfreiem Äther gelösten Methylheptenon mittels Jodmethyl erhalten. Die zunächst entstehende Magnesiumverbindung lieferte nach Zerlegen mit Schwefelsäure, Waschen mit Natriumacetat und Wasser und dreimaliger Fraktionierung im Vakuum den Alkohol als eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 79 bis 80° bei 10 mm Druck, sein Essigester siedet bei 84 bis 86° unter 10 mm Druck. Der synthetische Alkohol ist identisch mit dem aus Lemonol gewonnenen und früher vom Verfasser beschriebenen[5]) *Dimethylheptenol.* *Kw.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 423—426. — [2]) Ann. Chem. 156, 159. — [3]) Ber. 7, 863. — [4]) Compt. rend. 128, 110—111. — [5]) Daselbst 126, 1423; JB. f. 1898, S. 921.

K. Stephan. Über eine Umwandlung von Geraniol in Terpineol vom Schmelzp. 35°[1]). — Wie der tertiäre aliphatische Alkohol Linalool, ($C_{10}H_{18}O$), durch saure Agenzien unter Ringschließung in das isomere Terpineol vom Schmelzp. 35° verwandelt werden kann[2]), so liefert auch das dem Linalool ebenfalls isomere primär-alkoholische *Geraniol* dasselbe *Terpineol*. Eisessig und Essigsäureanhydrid wirken, abgesehen von der Bildung von 1 bis 2 Proz. leichter Terpene, nicht auf Geraniol, Ameisensäure vom spez. Gew. 1,22, bildet in der Wärme unter Wasserentziehung Terpinen, in der Kälte, bei 0 bis 4°, nur Geranylformiat, dagegen bei 15 bis 20° allmählich Terpineol (Terpinylformiat). Das Gemisch gleicher Teile Geraniol und Ameisensäure zeigte beim Stehen eine allmähliche Abnahme der Verseifungszahl (des Formiatgehalts) von 245,1 (nach drei Tagen) auf 143,3 (nach zwölf Tagen), und die entsprechende Zunahme der Dichte von 0,946 auf 0,968. Durch Waschen mit Wasser, Verseifen mit alkoholischem Kali, Dampfdestillation und Fraktionieren bei 13 mm Druck werden etwa 15 Proz. des Geraniols als Terpineol von der Dichte 0,939/15°, dem Schmelzp. + 35°, dem Siedepunkt bei 760 mm 218,6 bis 219,2°, der Refraktionskonstante $n_D/20°$ 1,481 90, und optisch inaktiv erhalten. Mit Carbanil entstanden daraus langsam Kristalle von Terpinylphenylurethan, Schmelzpunkt nach der Reinigung mit Petroläther und 90proz. Alkohol 112 bis 113°; Äthylnitrit und Salzsäure lieferte das Nitrosochlorid vom Schmelzp. 103° und dieses mit Piperidin das Terpineolnitrolpiperidid vom Schmelzp. 159 bis 160°, der sich auf Zusatz der gleichen Verbindung aus Cajeputöl-Terpineol nicht änderte. Die Terpineole sind also identisch. Wie Ameisensäure wirkt auch Essigsäure mit 1- bis 2proz. Schwefelsäure, in anderthalb Stunden bei 60 bis 70°, jedoch unter starker Verharzung und mit etwa 7 Proz. Ausbeute, viel langsamer, aber ohne störende Nebenreaktionen, bei Zimmertemperatur; immerhin waren auch nach 15 Tagen erst etwa 30 Proz. umgesetzt. Zur Trennung von unverändertem Geraniol wird dieses durch Phtalsäureanhydrid (mit dem gleichen Volumen Benzol bei 80°) in den sauren, alkalilöslichen Ester übergeführt, das unveränderte Terpineol dann mit Äther ausgeschüttet. Aus der geranylphtalsauren Natriumlösung wird durch Kochen mit Alkali, Dampfdestillation und Fraktionieren bei 10 mm Druck reines Geraniol zurückgewonnen. Das zur Erklärung der Reaktion vermutete Anlagerungsprodukt von Säure und Geraniol konnte bisher nicht dargestellt werden. Wird

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 244—254. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 929.

Geraniol zehn Tage lang mit 5 proz. Schwefelsäure geschüttelt, so scheiden sich Kristalle vom Terpinhydrat vom Schmelzp. 116 bis 117° (aus Alkohol) ab; diese liefern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure — neben 10 Proz. Terpenen — flüssiges, nach Maiblumen und Flieder riechendes Terpineol von der Dichte 0,937/15°, dem Siedep. 215 bis 217°, der Brechung $n_D/20^0$ 1,483 23, ohne optische Aktivität, offenbar identisch mit dem aus Pinen erhältlichen Terpineol. Bei Gelegenheit dieser Arbeit wurde beobachtet, daß geranylphtalestersaures Alkali durch Dampf in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in Linalool übergeführt wird, analog wie Geranylchlorid durch alkoholisches Kali oder Geraniol bei 200° in Linalool verwandelt werden. *Kw.*

Julien Flatau und Henri Labbé in Paris. Verfahren zur Trennung von Geraniol und Citronellol. [D. R.-P. Nr. 101549][1]). — Das Gemisch der Phtalsäureester von *Geraniol-Citronellol* (erhalten durch Erhitzen des Gemisches der gereinigten Alkohole mit Phtalsäureanhydrid, Lösen in kohlensaurem Natrium, Ausschütteln mit Äther und Zersetzen der Alkaliverbindungen mit Säure) wird in Ligroin gelöst und einer Kältemischung von — 5° ausgesetzt. Bei dieser Temperatur scheidet sich der Ester des Geraniols quantitativ aus, während der Ester des Citronellols noch in Lösung bleibt. Die Ester werden dann für sich verseift. *Sd.*

Eugène Charabot. Über die sogenannte Inversion des Linalools[2]). — Da Linalool nur ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, war es auffallend, daß sich durch chemische Einwirkung eine bestimmte optische Modifikation ausschließlich gewinnen lassen sollte. Die scheinbare Inversion durch Einwirkung organischer Säuren hat Stephan[3]) aufgeklärt, während Verfasser feststellen konnte, daß durch anhaltendes Kochen mit gesättigter alkoholischer Kalilauge weder der Sinn, noch der Betrag des optischen Drehungsvermögens bei Linalool aus Linaloëöl ($\alpha_{[D]}$ — 12,61°) geändert wird. *Kw.*

Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson. Die Oxydation mehrwertiger Alkohole in Gegenwart von Eisen[4]). — Zur Ergänzung früherer Arbeiten[5]) über die katalytische Wirkung der Eisenoxydulsalze bei der Oxydation von Oxysäuren haben die Verfasser mehrwertige Alkohole mit bekannten Mengen Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Atom Eisen in Form

---

[1]) Patentbl. **20**, 168; vergl. JB. f. 1898, S. 924 ff. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 549—552. — [3]) J. pr. Chem. [2] 58, 109; JB. f. 1898, S. 929. — [4]) Chem. Soc. J. 75, 1—11. — [5]) Vergl. JB. f. 1898, S. 930.

von Oxydulsulfat behandelt und die Ergebnisse mit blinden Versuchen ohne Eisen oder ohne Alkohol verglichen. Bei Verwendung von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl- und Amylalkohol wurde keine Temperaturerhöhung beobachtet und die Mischungen waren auf Fehlingsche Lösung und Schiffsches Rosanilinreagens ohne Wirkung, Isopropylalkohol hatte auch kein Aceton gebildet. *Äthylenglycol* ergab starke Aldehydreaktionen und mit essigsaurem Phenylhydrazin starke Fällung von Glyoxalosazon (Schmelzp. 169,5°). Ohne Eisensalz wurde nur der achte Teil des Osazons erhalten. Durch Behandlung mit Kalk und Ausziehen des im Vakuum eingedickten Filtrats mit Alkohol wurde Glycolaldehyd aus der ursprünglichen Reaktionsmasse erhalten, Glyoxal konnte auch bei Anwendung von 2 Mol. H_2O_2 durch Bisulfit nicht nachgewiesen werden. *Glycerin* liefert mit Eisenoxydulsalz und 1 Mol. H_2O_2 auf Zusatz von Phenylhydrazinacetat das von Fischer und Tafel beschriebene Glycerosazon vom Schmelzp. 130 bis 131°. Die Oxydation ergibt also Dioxyaceton oder Glyceraldehyd. Wahrscheinlich ensteht nur Glyceraldehyd, wie das Verhalten des nach Behandlung mit essigsaurem Baryum und nach Einengen im Vakuum mit Alkohol und Äther gereinigten Sirups gegen wasserfreie Blausäure ergibt. Das mit HCl verseifte Reaktionsprodukt ergab nach sorgfältiger Reinigung kein kristallisirbares Kalksalz (von Trioxybuttersäure), dagegen ein flockiges Bleisalz (der Erythrogluconsäure) mit 60,67 und 60,82 Proz. Blei. Mit Hydroxylamin konnte nichts Kristallisierbares erhalten werden. *Erythryt* lieferte sehr glatt Erythrosazon, die Abscheidung des direkten Oxydationsproduktes scheint daher möglich und soll versucht werden. Aus *Mannit* wurde Mannosehydrazon (Schmelzp. 197 bis 198°) in guter Ausbeute erhalten, die Oxydation lieferte direkt nahezu reine Mannose, in besserer Ausbeute als bei Oxydation mit Salpetersäure. *Dulcit* ergab ein Osazon vom Schmelzp. 206°, offenbar identisch mit dem von Fischer und Tafel durch Brom aus Dulcit dargestellten. Das Glucosazon aus *Sorbit* schmolz bei 203°. Die Oxydation der mehrwertigen Alkohole wird auch durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Eisenoxydulsalz im Sonnenlicht bewirkt, bleibt aber aus, wenn einer dieser Faktoren fehlt. Die Reaktion wurde bei Glycol, Glycerin und Erythrit mit Hilfe von Rosanilin-Schwefligsäure verfolgt. *Kw.*

L. Henry. Über die Darstellung von Äthylenglycol[1]. — Die Gewinnung von Äthylenglycol aus dem Essigsäureester mit

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 9—17; Rec. trav. chim. Pays-Bas 18. 221—227.

wässerigen Lösungen der Alkalien bedingt eine langwierige und verlustreiche Entfernung des Wassers durch Abdampfen. Dieser Übelstand wird vermieden durch Verseifen des Diacetins mit festen Alkalien — welche jedoch bei der Destillation lästiges Schäumen verursachen —, oder besser mit den festen Erdalkalien. Wegen seines kleineren Molekulargewichts eignet sich Calciumhydroxyd am besten und liefert bei der Destillation des gebildeten Glycols aus dem Ölbade bei 30 bis 40 mm Druck aus einer zweiteiligen Porzellanretorte, deren Unterteil gleichzeitig für die Verseifung und nach Aufsetzen eines dicht schließenden Helmes auch für die Destillation dient, eine Ausbeute von 93 Proz. Ein Versuch, Trimethylenmonochlorhydrin aus dem Essigester $C_3H_6(C_2H_3O_2).Cl$ mit festen Erdalkalien zu gewinnen, führte nicht zum Ziel. Verfasser glaubt, daß der Handelspreis der Glycole bei technischer Ausnutzung der beschriebenen Arbeitsweise erheblich sinken werde. *Kw.*

Albert Verley. Über die Bildung der Acetale des Glycols[1]. — Äthylenglycol setzt sich bei Gegenwart sirupdicker Phosphorsäure und von wenig Wasser mit Formaldehyd, Äthylaldehyd und mit Isobutylaldehyd leicht und vollständig zu den Acetalen um. *Glycolmethylenacetal* wird dem kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch von 100 g Alkohol, 50 g Formaldehydlösung von 40 Proz., 50 g Phosphorsäuresirup durch Wasserdampf als stechend ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 78° entzogen. *Glycoläthylidenacetal* scheidet sich auf dem entsprechenden Gemische als Oberschicht ab, welcher unveränderter Aldehyd durch Bisulfit entzogen wird. Siedep. 82°. *Glycolisobutylidenacetal* wird in gleicher Weise gewonnen, es bildet eine bewegliche Flüssigkeit von eigenartig ätherischem, unangenehmem Geruch, dem Siedep. 122 bis 123° und der Dichte 0,9459/15°. Glycerinmonochlorhydrinmethylenacetal destilliert auf dem Ölbade aus einem Gemisch von 50 g Glycerinmonochlorhydrin, 100 g 40proz. Formaldehyd und 50 g Phosphorsäure als schwere Unterschicht des Destillats, und bildet eine bewegliche, rumähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedep. 126°/750 mm und der Dichte 1,279/0°. Das Chlor durch den Phenylrest zu ersetzen, gelang mit Aluminiumchlorid nicht. *Kw.*

André Kling. Biochemische Oxydation des Propylenglycols[2]. — Verfasser hat versucht, Acetole der Fettreihe, zunächst die von Perkin jun. beschriebene Verbindung CH_3COCH_2OH, durch Oxydation der Glycole — Propandiol 1,2 — in Kulturen des

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 275—277. — [2]) Compt. rend. 128, 244—246.

Sorbosebakteriums zu erhalten. Zu einer Hefeabkochung mit 5 Proz. Extrakt wurde auf je 100 ccm 1,5 g besonders gereinigtes Propylglycol gegeben, die Lösung wurde nach der Sterilisation mit Sorbosebakterienkultur reichlich geimpft und 20 Tage bei 30° gehalten. Nach Behandlung der Flüssigkeit mit Bleiessig, Schwefelsäure und Natriumacetat konnte aus dem Filtrat mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Osazon gefällt werden, das nach Reinigung mit heißem Alkohol von 90 Proz. den Schmelzp. 144 bis 146° zeigte und 70,80 Proz. C, 6,50 Proz. H, 22,06 bis 21,72 Proz. N ergab. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob eine Verbindung des Acetols oder vielleicht des Aldehyds der Brenztraubensäure vorliegt. Das zu den Versuchen bestimmte Propylglycol darf weder durch Fraktionieren, noch durch Natriumsulfit, sondern nur durch Ausziehen der wässerigen Lösung mit wenig Äther gereinigt werden. *Kw.*

André Kling. Biochemische Oxydation des Propylenglycols[1]). — In Kulturen des Sorbosebakteriums, welche Propylenglycol enthielten, geht letzteres zum Teil in einen reduzierenden Körper über, welcher mit Phenylhydrazinacetat das Osazon des Methylglyoxals liefert. Durch Abscheidung des reinen Oxims hat Verfasser jetzt das Oxydationsprodukt als *Acetol*, (CH_3COCH_2OH), erkennen können. Die Abscheidung des Acetols aus den wasser- und propylenglycolreichen Reaktionsprodukten ist schwierig, sie gelang nicht mit dem Reagens nach Denigès (Quecksilberoxydsulfat), weil dieses Acetol zerstört. Die Oxydation durch das Sorbosebakterium verläuft nur soweit, bis etwa die Hälfte des Propylglycols umgesetzt ist. Das nach 25 bis 75 Tagen durch Pottasche und Alkohol ausgezogene unzersetzte Propylglycol ist rechtsdrehend; $\alpha_{[D]} = + 2{,}75$ bis $+ 3{,}30^{\circ}$. Verfasser hält jedoch das Drehungsvermögen des reinen rechtsdrehenden Glycols für erheblich größer und nimmt an, daß der nicht weiter oxydierte Rückstand noch viel racemische Verbindung enthält. Die rechtsdrehende Komponente wird zwar langsamer vom Sorbosebakterium angegriffen als die linksdrehende, aber nicht vollständig verschont. *Kw.*

André Kling. Oxydation von Propylenglycol durch Bromwasser[2]). — Propylenglycol geht mit 2 Atomen Brom in wässeriger Lösung im Sonnenlicht in *Acetol*, ($CH_3.CO.CH_2OH$), über. Die Verbindung wurde als Oxim vom Schmelzp. 70 bis 71° abgeschieden. *Kw.*

---

[1]) Compt. rend. 129, 1252—1254. — [2]) Daselbst, S. 219—220.

L. Grünhut. Über den qualitativen Nachweis des Glycerins[1]). — Sogenanntes „Rohglycerin“ aus gewissen Nahrungsmitteln (Cichorienkaffee) liefert bei der Oxydation eine Säure mit schwer löslichem Kalksalz, wahrscheinlich Oxalsäure, enthält aber kein wirkliches Glycerin. Daher empfiehlt sich die weitere Untersuchung durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat und Hervorrufen eines Silberspiegels in der Kälte in dem zutreffendenfalls aus Acroleïn bestehenden Destillat. *Kw.*

J. Laborde. Die Bestimmung des Glycerins in gegorenen Flüssigkeiten[2]). — Der Verfasser hat seine Methode[3]) wie folgt ausgearbeitet: Die 0,1 bis 1,0 g Glycerin entsprechende Flüssigkeitsmenge wird mit zehn Tropfen Schwefelsäure langsam auf 2 ccm eingeengt und nach Zusatz von 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem mit einem langen Glasrohr verschlossenen Kölbchen nicht zu schnell auf 150° erhitzt. Man fügt 5 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 1) hinzu, erhitzt bis zum Auftreten von Säuredämpfen und bestimmt das Gewicht der nach der Gleichung $C_3H_8O_3 + H_2SO_4 = C_3 + SO_2 + 5H_2O$ gebildeten Kohle, von welchem das Aschegewicht abgezogen werden muß. Die Methode gibt für reine Glycerinlösungen sehr gute Werte. Handelt es sich um gegorene Flüssigkeiten mit einem Zuckergehalt bis 0,5 g im Liter, so versetzt man die von 50 ccm auf 2 bis 3 ccm eingeengte Flüssigkeit mit 1 bis 2 g feinem Ätzkalk und erschöpft das Gemisch mit einer Äther-Alkoholmischung (2 : 1), die nach Zugabe von zehn Tropfen Schwefelsäure abdestilliert und in oben beschriebener Weise weiter behandelt wird. Bei einem Gehalt von 5 bis 20 g Zucker im Liter wird in wenig abgeänderter Weise verfahren. Bei zuckerreichen Flüssigkeiten (20 g und mehr Zucker im Liter) wird die 5 bis 6 g Zucker entsprechende Menge mit einer alkoholischen Kalksuspension versetzt und mit 100 bis 200 ccm 80 proz. Alkohol ausgekocht. Nach Entfernung des Alkohols aus einem aliquoten Teile wird wie oben beschrieben weiter verfahren. Die Labordesche Glycerinbestimmungsmethode eignet sich zur Bestimmung des Glycerins im Wein und anderen gegorenen Flüssigkeiten und liefert gut stimmende Werte. *Gthr.*

Alfred Smetham. Eine Formel zur Berechnung des Glycerins in Rohglycerin[4]). — Bezeichnet G die Dichte bei 60° (F?)

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 37—42. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 76—80, 110—114; Ref. Chem. Centr. 70, I, 905—906, 1086. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 1, 568. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 331—332.

und A den Aschengehalt, so ergibt sich der Gehalt eines Rohglycerins an Glycerin aus der Formel:

$$\text{Glycerin} = \frac{(G - 1{,}000) - (A \, . \, 8{,}8)}{2{,}66}.$$

Die Formel von Richardson und Jaffé[1]) hält Verfasser für unnötig zusammengesetzt, in gewissen Fällen der Praxis sogar für falsch. Fehler bei der Bestimmung von Dichte und Aschengehalt fallen stark ins Gewicht. Die Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Bichromat nach Hehner gibt im allgemeinen zuverlässige Zahlen, Verfasser teilt eine Reihe von Kontrollbestimmungen darüber mit. *Kw.*

G. Benz. Bestimmung der Trockensubstanz im Glycerin[2]). — Verfasser hat übereinstimmend mit F. Gautter festgestellt, daß sich Glycerin erst nach dem Verdampfen von Wasser und Alkohol verflüchtigt und in hohen Gefäßen überhaupt keine merkliche Gewichtsabnahme erfährt. Er empfiehlt daher weithalsige Kölbchen mit loser Glaskappe zur Bestimmung der Trockensubstanz. Konstantes Gewicht wird bei 100° nach fünf Stunden erreicht, auch die Temperatur von 110° ist anwendbar. Trockenes Glycerin kann in Wasser gelöst und wieder getrocknet werden, ohne in solchen Kölbchen sein Gewicht zu verändern. *Kw.*

A. C. Langmuir. Arsenbestimmung in Glycerin[3]). — Die Schätzung der Arsenmengen in Spiegeln nach Barton wird unmöglich bei mehr als 0,06 mg Arsen und die nötigen Verdünnungen bei hohem Arsengehalt sind zeitraubend. Im Anschluß an das Verfahren von Polenske zerstört Verfasser die organische Substanz von 15 bis 30 g Glycerin nach Verdünnen auf 100 ccm durch langsames Einkochen mit 200 ccm konzentrierter Salpetersäure und mit 12 ccm Schwefelsäure, bis dicke Schwefelsäuredämpfe entwickelt werden. Der auf 50 ccm gebrachte Rückstand wird alsdann zur Herstellung eines Arsenspiegels vollständig verwendet und durch Wägen des abgeschnittenen Rohrstückes vor und nach Auflösen des Spiegels das Arsengewicht bestimmt. Vor den Marshschen Apparat wird dabei Bleinitratlösung und ein Chlorcalciumröhrchen geschaltet. Reine Glycerinmarken erwiesen sich bei dieser Prüfung als frei von Arsen oder enthielten bis 0,0003 Proz., rohe Seifenlaugen-Glycerine hatten 0,0006 bis 0,01 Proz. As. Zur Entdeckung und Schätzung von Arsen eignet sich nach dem Verfasser auch gut

[1]) JB. f. 1898, S. 932. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 436—438. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 133—136.

ein mit Sublimat befeuchteter Papierstreifen, der in lockeren Lagen um den Kork eines Reagenzgläschens gelegt ist, in dem sich Wasserstoff entwickelt; das von Gutzeit statt Quecksilberchlorid empfohlene Silbernitrat gibt keine Abstufungen und ist gegen andere Verunreinigungen des Wasserstoffs zu empfindlich. *Kw.*

L. T. C. Scheij. Über synthetisch dargestellte, neutrale Ester des Glycerins — Triacyline — der gesättigten, einbasischen Säuren mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen[1]. — Verfasser hat die nachgenannten acht Glyceride einer eingehenden Prüfung unterworfen. Von diesen synthetisch gewonnenen Glyceriden, Tributyrin, Tripalmitin, Tristearin, Trilaurin, Trimyristin, Tricaproin, Tricaprylin und Tricaprin, sind die letzten fünf noch nicht durch Synthese und die letzten drei überhaupt noch nie dargestellt worden. Die Identität dieser Körper wurde aus dem Darstellungsverfahren und aus ihren physikalischen Eigenschaften, die Reinheit derselben aus der Konstanz dieser Eigenschaften gefolgert. Zwei dieser Eigenschaften, wie Dichte und Molekularrefraktion, können nach verschiedenen Methoden auch berechnet werden. Im Kapitel I sind die angewandten Untersuchungsmethoden näher beschrieben. 1. *Darstellung der Triacyline.* Glycerin wird mit einem Überschuß der Säure in einem Apparat, wie man ihn zur Vakuumdestillation verwendet, unter vermindertem Druck und Einleiten von trockener Luft erhitzt, um das gebildete Wasser rasch zu entfernen und eine möglichst vollständige Esterifikation in kürzester Zeit zu erreichen. Man erhitzt im Wasserbade oder Metallbade und erhöht allmählich die Temperatur, je nach dem Abdestillieren des Wassers, ohne indessen den Siedepunkt der Säure bei dem herrschenden Druck zu überschreiten. Um sich von dem Ende der Reaktion zu überzeugen, fügt man Säure zu und erhitzt bis zum Siedepunkt derselben, wenn dieselbe völlig wieder abdestilliert, dann ist die Reaktion beendet. Dieses Verfahren läßt sich allgemein für die Darstellung solcher Ester verwenden, deren Säuren und Alkohole genügend hohen Siedepunkt haben. Die weitere Reinigung der Triacyline geschah durch Kristallisieren, wenn sie fest, oder durch fraktionierte Destillation, wenn sie flüssig waren. 2. *Bestimmung der Dichte.* Dieselbe wurde bei 20, 40, 60 und 80° ermittelt im Vergleich zu Wasser von 4°. Für die Bestimmung bei 20° diente das Pyknometer von Brühl[2], bei 40° das Pyknometer von Ostwald[3], bei 60 und 80° das

---

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 169—210. — [2] Ann. Chem. **203**, 4; JB. f. 1880, S. 180. — [3] J. pr. Chem. [2] **16**, 396; JB. f. 1877, S. 28.

Pyknometer von Neubeck[1]). 3. *Bestimmung des Schmelzpunktes.* 4. *Bestimmung des Refraktionsindex* mit Hilfe eines Refraktometers von Pulfrich. Im Kapitel II sind die verwendeten Materialien erwähnt, wie Glycerin, n-Buttersäure, n-Capronsäure, n-Caprylsäure, n-Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure. Die ermittelten Konstanten sind tabellarisch zusammengestellt. Im Kapitel III sind die Triacyline beschrieben. *Tributyrin* ist eine farblose Flüssigkeit mit kaum wahrnehmbarem Geruch und intensiv bitterem Geschmack, die bei — 60 bis — 70° nicht erstarrt, in Wasser fast unlöslich, in absolutem und 85proz. Alkohol, sowie Äther, Chloroform, Petroläther leicht löslich ist. $D^{20}_{4} = 1{,}0324$, $D^{40}_{4} = 1{,}0143$, $D^{60}_{4} = 0{,}9963$. $n^{20}_{D} = 1{,}485\,87$, $n^{40}_{D} = 1{,}427\,85$, $n^{60}_{D} = 1{,}420\,15$. Siedepunkt unter 10 mm Druck 186°. *Tricaproin* ist eine farblose Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, mischbar bei gewöhnlicher Temperatur mit 85proz. Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. Bei — 60° erstarrt es langsam und schmilzt wieder bei — 25°. $D^{20}_{4} = 0{,}9867$, $D^{40}_{4} = 0{,}9651$, $D^{60}_{4} = 0{,}9494$. $n^{20}_{D} = 1{,}442\,65$, $n^{40}_{D} = 1{,}435\,02$, $n^{60}_{D} = 1{,}427\,15$. *Tricaprylin* ist noch eine farb-, geruch- und geschmacklose, gegen Lackmus neutrale Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf — 15° erstarrt und bei 8 bis 8,3° wieder schmilzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es mit 85proz. Alkohol, absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol mischbar. $D^{20}_{4} = 0{,}9540$, $D^{40}_{4} = 0{,}9382$, $D^{60}_{10} = 0{,}9231$. $n^{20}_{D} = 1{,}448\,17$, $n^{40}_{D} = 1{,}440\,69$, $n^{60}_{D} = 1{,}433\,16$. *Tricaprin* kristallisiert aus Petroläther in großen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Kristallen. Schmelzp. 31,1°. In kaltem, absolutem Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. *Trilaurin* schmilzt bei 46,4°. $D^{60}_{4} = 0{,}8944$; $n^{60}_{D} = 1{,}440\,39$. *Trimyristin* schmilzt bei 56,6°. $D^{60}_{4} = 0{,}8848$; $n^{60}_{D} = 1{,}442\,85$. *Tripalmitin* schmilzt bei 65,1°. $D^{80}_{4} = 0{,}8657$; $n^{80}_{D} = 1{,}438\,07$. *Tristearin* schmilzt bei 71,6°. $D^{80}_{4} = 0{,}8621$; $n^{80}_{D} = 1{,}439\,87$. Im Kapitel IV werden die Resultate erörtert. Am Schluß finden sich verschiedene Tabellen, von denen Tabelle 1 die für die Dichte und den Refraktionsindex des Glycerins, der Fettsäuren und des Wassers gefundenen Werte, das Molekularvolumen *V. M*, sowie die Molekularrefraktionen *R. M*, be-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 651; JB. f. 1887, S. 93.

rechnet nach den Formeln von Lorentz-Lorenz $V.M = \frac{P.M}{d}$, $R.M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P.M}{d}$ enthält. In der Tabelle 2 befinden sich die aus den Dichten abgeleiteten Molekularvolumina der Triacyline, sowie die aus dem Molekularvolumen des Glycerins, der Säure und des Wassers nach der Gleichung: $VM_{\text{Triacylin}} = VM_{\text{Glycerin}} + VM_{\text{Säure}} - 3\,VM_{\text{Wasser}}$ berechneten Werte. Tabelle 3 enthält die Refraktionsindices der Triacyline und die hieraus abgeleiteten Molekularrefraktionen, sowie die nach der Gleichung: $RM_{\text{Triacylin}} = RM_{\text{Glycerin}} + 3\,RM_{\text{Säure}} - 3\,RM_{\text{Wasser}}$ berechneten Werte. Verfasser schließt aus der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte, daß die untersuchten Körper in der Tat Triacyline waren. Auch die nach anderen Methoden berechneten Konstanten lassen genügende Übereinstimmung erkennen. Bezüglich der Schmelzpunkte kann Verfasser die Ansicht Berthelots nicht bestätigen, daß nämlich der Schmelzpunkt der neutralen Fettkörper stets niedriger sei als der der Säuren, von denen sie sich ableiten. Bezüglich der Löslichkeit der Triacyline hat Verfasser beobachtet, daß im allgemeinen die Löslichkeit mit der Erhöhung des Molekulargewichtes abnimmt. *Kb.*

L. Maquenne. Über den Honigtau von Evonymus japonica[1]). — Unter dem Einfluß von Blattläusen scheiden die Blätter von *Evonymus japonica* zuweilen einen Honigtau aus. Derselbe ist zunächst sirupartig und von süßem Geschmack, trocknet aber auf der Oberseite der Blätter bald zu einem aus verfilzten Kriställchen bestehenden Häutchen ein. Er löst sich leicht in warmem Wasser auf. Die Lösung scheidet nach dem Eindampfen kristallisierten *Dulcit* ab. In der übrigbleibenden bräunlichen Melasse sind reduzierende Zucker enthalten, darunter *Glucose*, da mit essigsaurem Phenylhydrazin Phenylglucosazon und mit Salpetersäure Zuckersäure erhalten wurde. Dulcit ist in dem Evonymus schon fertig gebildet, der Honigtau also nur eine Ausschwitzung des Zellsaftes. Unter günstigen Umständen kann man den Honigtau zur Gewinnung von Dulcit benutzen. *O. H.*

Alkoholische Getränke.

Wein. — C. Böttinger. Studien über Weinbildung[2]). — Verfasser hat nachgewiesen, daß unter besonderen Gährungs-

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1082—1083. — [2]) Chemikerzeit. 23, 40; vergl. JB. f. 1898, S. 939.

bedingungen, die einen langsamen und schleichenden Verlauf dieses Vorganges herbeiführen, eine teilweise Umwandlung von Traubenzucker in eine Zuckerart erfolgt, die wie der Rohrzucker erst nach der Inversion Kupferoxyd reduziert und wie dieser erst infolge der Gärung zersetzt und aufgespalten wird. *Bsch.*

A. Rosenstiel. Über Weine, die durch vorhergehendes Erhitzen der Trauben erhalten werden[1]. — Verfasser hat beim Studium der gelinden Einwirkung der Wärme auf zerquetschte Trauben für die Weinbereitung folgende, früher bereits ausführlich mitgeteilte Beobachtungen[2] gemacht; erstens, daß der ganze rote Farbstoff der Trauben sich vor der Gärung im Safte auflöst, zweitens, daß der Most sterilisiert wird, und drittens, daß aus diesem Most ein besserer Wein erhalten wird. In den Jahren 1897 und 1898 hat Verfasser bei den Weinernten mehr als 100 000 kg Trauben diesem Verfahren unterworfen und faßt die dabei gemachten Erfahrungen dahin zusammen, daß nach dem neuen Verfahren aus 1000 kg Trauben rund 867 kg oder 810 Liter süßer Most erhalten wurden, während nach dem gewöhnlichen nur 700 Liter Wein gewonnen wurden. Der Most sowohl, wie der schließlich erhaltene Wein waren reicher an Farbstoffen. Der Wein nach dem neuen Verfahren hat mehr Körper, ist alkoholreicher und frei von Krankheitskeimen, wie überhaupt die Ausbeute quantitativ wie qualitativ besser sein soll. *Bsch.*

G. Paris. Über Nachweis von Fluor im Wein[3]. — Die Methode von Nivière und Hubert[4], welche in Italien offiziell vorgeschrieben ist, besteht darin, daß das Fluor durch Chlorcalcium in sodaalkalischer Lösung ausgefällt, der Veraschungsrückstand des Niederschlages mit gefällter Kieselsäure und konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird, und die Dämpfe durch Wasser geleitet werden, wobei Ausscheidung von SiO_2 die ursprüngliche Anwesenheit von Fluor erkennen läßt. Die Methode des Verfassers soll einfacher und dabei schärfer sein; sie wird, wie folgt, ausgeführt: Nachdem die Asche von 50 ccm Wein bestimmt war, wird dieselbe in einem kleinen Platintiegel gesammelt; dazu fügt man etwas gefällte Kieselsäure und $1/2$ bis 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Darauf schließt man den Tiegel mit seinem Deckel, an dessen konvexe Seite man einen Tropfen destilliertes Wasser bringt, während die konkav geformte Oberfläche des Deckels kaltes

[1] Compt. rend. 128, 1050—1052. — [2] Daselbst 124, 566; JB. f. 1897, S. 1154 u. 2381. — [3] Chemikerzeit. 23, 685—686; Staz. sperim. agrar. ital. 32, 413—416. — [4] Zeitschr. anal. Chem. 35, 372.

Wasser zur Kühlung enthält. Über sehr kleiner Flamme erwärmt man den Tiegel fünf Minuten lang, dann läßt man abkühlen; den Tropfen, welcher am Deckel hängt, läßt man vorsichtig auf ein Mikroskop-Deckgläschen, auf welchem in seiner Mitte eine dünne Schicht Canadabalsam gleichmäßig ausgebreitet war, fallen und fügt schnell zwei bis drei Kochsalzkristalle hinzu. Nach einer halben bis einer Stunde prüft man das Präparat unter dem Mikroskop. Wenn Fluor im Weine vorhanden war, erkennt man bei gewöhnlichem Licht die hexagonale Form des Natriumhydrofluorsilikats. Mittels dieser Reaktion lassen sich nach Angabe des Verfassers 0,0051 g Fluor im Liter Wein erkennen. *Bsch.*

E. Ludwig. Über die Grenzen des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure im Wein. [Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrates] [1]). — Nach eingehender Besprechung früherer Gutachten über den gleichen Gegenstand gelangt das vorliegende Gutachten zu folgendem Standpunkt. In bezug auf die freie, nicht gebundene schweflige Säure ist die Maximalgrenze auf 8 mg Schwefligsäureanhydrid im Liter Wein festzusetzen, während in bezug auf die an Aldehyd gebundene schweflige Säure nur solche Weine zum Konsum zuzulassen sind, welche im Liter nicht mehr als 200 mg Schwefligsäureanhydrid, gebunden an Aldehyd, enthalten. Für die Unschädlichkeit der aldehydschwefligen Säure werden die klinischen Untersuchungen von Marischler [2]) angeführt, nach denen noch eine 640 mg Schwefligsäureanhydrid entsprechende Menge aldehydschweflige Säure auf die Versuchspersonen ohne schädigende Wirkung blieb. *Gthr.*

Giulio Morpurgo. Einige Notizen über den Gehalt an flüchtiger Säure im Weine [3]). — Bei der Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine erhält man nicht nur die freien flüchtigen Säuren, sondern auch einen Teil der gebundenen flüchtigen Säuren, die bei der Destillation frei werden und die nicht ausschließlich aus Essigsäure bestehen. Für die Bestimmung der flüchtigen Säuren wird eine Versuchsanordnung empfohlen, die sich stets bewährt hat. Verfasser teilt ferner die Analysenergebnisse italienischer Weißweine mit und findet das Verhältnis der Gesamtsäuren zu den flüchtigen Säuren bei ihnen wie 1 : 3,5. Italienische Weißweine enthalten stets Essigsäurebakterien, doch tritt eine Säuerung bei unvermindertem Alkoholgehalt (12 bis 14 Proz.) nicht ein.

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 33—38. — [2]) Wien. klin. Wochenschr. 1896, Nr. 31. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 2, 209—211.

Die Bestimmung der flüchtigen Säuren ist für die Beurteilung eines Weines von geringer Bedeutung. *Gthr.*

Möslinger. Über eine neue Grundlage zur Beurteilung gezuckerter (gallisierter) Weine[1]). — Verfasser wendet sich gegen die vom Bundesrate in den Ausführungsbestimmungen zum Weingesetz normierten Grenzzahlen und wünscht, daß man nicht allein auf die Gesamtsäure ein Augenmerk richten, sondern auch der Art der Säure mehr Berücksichtigung schenken soll. Aus einem reichen Analysenmaterial geht hervor, daß durch die Forderung eines Säurerestes von wenigstens 0,28 bei allen Weinen mit unter 1,70 Extrakt im Hundert der bei weitem größte Teil der gefälschten Weine getroffen würde, aber auch nur solche, da alle rationell gezuckerten und selbst die durch niedrige Säure auffallenden Rotweine unbeanstandet durchgehen würden. Der Säurerest ist diejenige Säuremenge, die von der Gesamtsäure des Weines nach Abzug des sauren Anteils des Weines und der auf Weinsäure umgerechneten flüchtigen Säure zurückbleibt. Eine in diesem Sinne erlassene gesetzliche Bestimmung würde das Gute haben, daß es unmöglich sein würde, diesen Säurerest auf irgend eine Weise künstlich aufzubessern, ausgenommen durch Citronensäurezusatz, weshalb Verfasser zur Erkennung desselben folgendes Verfahren angibt: 50 ccm Wein werden auf dem Wasserbade zum dünnen Sirup eingedampft. Der Rückstand wird unter ständigem Rühren anfangs tropfenweise, später in dünnem Strahle mit 95 proz. Alkohol versetzt, bis keine Trübung mehr durch neuen Alkohol erfolgt, was bei Verbrauch von 70 bis 80 ccm Alkohol erreicht ist. Aus der filtrierten Lösung wird durch Eindampfen der Alkohol verjagt, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und im Stehcylinder mit Wasser auf 100 ccm gebracht. Nunmehr wird die Reaktion vorgenommen. Ein Teil, z. B. 5 ccm, dieses Rückstandes wird mit einem Zehntel seines Volumens Eisessig versetzt und dieser Flüssigkeit eine gesättigte Lösung von Bleiacetat zugefügt. Bei Anwesenheit von Citronensäure entsteht eine mehr oder weniger bedeutende Fällung oder Trübung, die die charakteristische Eigenschaft besitzt, sich in der Wärme aufzulösen und beim Erkalten aufs neue zu erscheinen. — Die Reaktion läßt mit Sicherheit noch 0,01 g Citronensäure erkennen. Freie Weinsäure hat man gegebenenfalls durch berechnete Mengen KOH abzustumpfen. — Jeder Citronensäurezusatz an sich ist schon als eine Fälschung des Weines anzusehen. *Bsch.*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 93—106.

P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner. Weinsäurebestimmung von Halenke-Möslinger in der Fassung der Reichsvorschriften für die Untersuchung des Weines [1]. — *2. Über die Ermittelung der wasserlöslichen Alkalität der Weinasche.* Die zur völligen Auslaugung der wasserlöslichen, alkalisch reagierenden Substanzen der Weinasche erforderlichen Flüssigkeitsmengen sind oft sehr groß (über 1 Liter Waschwasser), so daß die Titration auf Lackmus ungenau bezw. unmöglich ist. Die in Wasser lösliche Alkalinität ist nicht ausschließlich durch Alkalien bedingt, so daß die theoretischen Voraussetzungen für die Berechnung des Weinsteins unrichtig sind, und die Methode selbst bei der Beurteilung von Weinen nur mit größter Vorsicht zu gebrauchen ist. 3. *Über die Bemessung des Zusatzes von Kaliumacetat bei Bestimmung der Gesamtweinsäure nach Halenke-Möslinger.* In der Mehrzahl der Fälle, aber nicht in allen, genügen zur Abscheidung der Weinsäure die vorgeschriebenen zwei bis drei Tropfen 20 proz. Kaliumacetatlösung. Ein für alle Fälle genügender Überschuß des Acetates setzt die Menge der gefundenen Gesamtweinsäure nicht herab, wie von anderen Seiten befürchtet wurde. Die Verfasser behalten sich vor, bezüglich der Bemessung dieses Zusatzes von Acetat demnächst bestimmte Vorschläge zu machen.
Bsch.

R. Kunz. Über Citronensäure enthaltende Weine [2]. — Verfasser fand in Proben mit den Bezeichnungen „Weinkomposition“, „Weinsubstanz“ und Weinessenz u. s. w. neben freier Weinsäure große Mengen von Citronensäure. Da der Gedanke nahe lag, daß diese Produkte außer zur Herstellung von Kunstweinen auch zur Verfälschung von Naturweinen Verwendung finden könnten, so schenkte Verfasser dem Vorkommen von Citronensäure in Naturweinen besondere Aufmerksamkeit und fand tatsächlich unter fünf italienischen Weinen vier, die Citronensäure enthielten. Als Voruntersuchung empfiehlt Verfasser das von Denigès [3] angegebene Verfahren: 10 ccm Wein werden mit 1 g Bleisuperoxyd und 2 ccm Quecksilberlösung (5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 100 ccm Wasser) versetzt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird dann tropfenweise mit einer 20 proz. Permanganatlösung versetzt, bis die Farbe beim Erwärmen bleibt. Bei normalen Weinen entsteht nur eine schwache Färbung, sind

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 6—9; Schluß von Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1143—1146; JB. f. 1898, S. 947. — [2] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 692—694. — [3] Daselbst 1, 641; JB. f. 1898, S. 1122.

größere Mengen Citronensäure vorhanden, so entsteht ein starker Niederschlag. Sicherer gelingt der Nachweis der Citronensäure nach folgendem Verfahren des Verfassers: 50 ccm Wein werden mit 5 ccm einer 20 proz. Bleiacetatlösung versetzt, der Niederschlag mit der Saugpumpe abfiltriert, gründlich gewaschen, dann mit etwa 50 ccm Wasser gut angerührt, und durch Zufügen von 3 ccm einer 20 proz. Natriumsulfidlösung entbleit. Die dabei entstehende Trübung klärt sich leicht auf Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure. Nach dem Abfiltrieren des Bleisulfids dampft man die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit möglichst wenig Wasser in ein kleines Becherglas gebracht, mit Ammoniak vorsichtig schwach alkalisch gemacht, darauf das doppelte Volum Chlorammoniumlösung zugefügt und Weinsäure durch Chlorcalcium ausgefällt. Man filtriert vom Calciumtartrat ab; im Filtrat findet sich etwa vorhandene Citronensäure. Kocht man das Filtrat längere Zeit, so scheidet sich auch das Calciumcitrat aus. Andernfalls kann man auch das von der abgeschiedenen Weinsäure befreite Filtrat mit Alkohol versetzen und das Calciumcitrat so ausfällen. Man wäscht dann den Niederschlag gut mit Alkohol, löst in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure, macht ammoniakalisch und kocht auf. Es fällt Calciumcitrat aus in äußerst charakteristischen, mit Calciumtartrat gar nicht zu verwechselnden Kristallen, die wetzsteinförmige Einzelkristalle oder auf der Seite liegende garbenförmige Aggregate darstellen. *Bsch.*

Maximilian Ripper. Beiträge zur Chemie des Weines und der Weinanalyse[1]. — Beim Studium der im Wein enthaltenen Ester weist der Verfasser nach, daß sich Ester in alkoholischer Lösung durch überschüssiges Alkali schon in der Kälte quantitativ verseifen lassen und teilt eine Methode mit, mittels der es gelingt, die Ester quantitativ im Weine zu bestimmen. Die im Weine enthaltenen Ester sind teils flüchtig, teils nicht flüchtig. Verfasser konnte unter den flüchtigen, in der Hitze beständigen Estern des Weines als Hauptbestandteil Essigester, in geringen Mengen Buttersäure- und Bernsteinsäureäthylester nachweisen. Die Summe der verschiedenen flüchtigen Ester wird zweckmäßig als Essigsäureäthylester in Rechnung gestellt. Die Esterzahl hat für die Beurteilung des Weines nur dann Bedeutung, wenn sie unter Berücksichtigung des Säure- und Alkoholgehaltes, sowie der in der größten Menge vorhandenen Säure für die Beurteilung

[1] Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 2, 12—23; Ref. Chem. Centr. 70, I, 548—549.

ähnlicher Weine herangezogen wird. Von nicht flüchtigen Estern konnten im Weine Aethylweinsäure und Glycerinweinsäure nachgewiesen werden. *Gthr.*

Dioscoride Vitali. Über Erkennung von Saccharin in Weinen [1]). — Der Nachweis geringer Mengen *Saccharin* im Weine gelingt nur dann sicher, wenn man nach Allen-Reischauer [2]) den Schwefel des Saccharins durch Überführung in Sulfat bestimmt. In einem Weine wies Verfasser den Schwefel des Saccharins sowohl als Sulfat als auch mittels Nitroprussidnatrium und den Stickstoff als Ammoniak mit Neßlers Reagens nach. Man kann geringe Saccharinmengen durch Behandeln des Weinverdampfungsrückstandes mit Quecksilbernitrat, Wägen des entstandenen Quecksilbersaccharinats, Zerlegung des letzteren mit Schwefelwasserstoff und Wägen des Schwefelquecksilbers quantitativ bestimmen. Aus der Differenz der Gewichte des Saccharinates und des Schwefelquecksilbers berechnet man die vorhandene Menge Saccharin. *Gthr.*

Alfred Bertschinger und Ernst Holzmann. Über Kenntlichmachung von Kunstweinen [3]). — Die Verfasser prüften die von Liebermann [4]) und Caseneuve [5]) vorgeschlagenen Methoden der Kenntlichmachung von Tresterweinen durch Zusatz von Phenolphtaleïn und die zur Erkennung des letzteren vorgeschlagenen Verfahren nach. Es ließ sich noch 1 Tl. kenntlich gemachten Kunstweins in 4 bis 5 Tln. gewöhnlichen Weins mit Sicherheit nachweisen. *Gthr.*

W. Fresenius u. L. Grünhut. Beiträge zur Kenntnis der Tresterweine [6]). — Die Verfasser glauben einen neuen Anhalt zur Charakterisierung der Tresterweine in dem Verhältnis der Weinsteinsäure zur Gesamtalkalinität der Asche und zur Alkalinität des im Weine löslichen Anteils erblicken zu können. Zur Bestimmung der hier in Betracht kommenden Zahlen dienen die auch in die amtliche Anweisung zur Untersuchung des Weines aufgenommenen, von Kulisch, Kohlmann und Höppner [7]) ohne Grund angegriffenen Methoden von Halenke-Möslinger [8]) bezw. Barth [9]). Die Verfasser empfehlen ferner ein weiteres Kriterium zur Beurteilung von Weinen, welches, wie sie aus-

---

[1]) Boll. chim. farm. 38, 297—300; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1297—1298. — [2]) D. Zucker-Ind. 11, 123. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 37, 304—305. — [4]) Weinfreund 1899, Nr. 29. — [5]) Die Rosinenweine, Lyon 1896. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 472—512. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1143; 1899, S. 6; dieser JB., S. 899. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 34, 279 u. 284; JB. f. 1895, S. 2893. — [9]) Zeitschr. anal. Chem. 32, 650.

drücklich hervorheben, *neben anderen* zur Erkennung eines Tresterweines dienen kann. Treffen die bekannten Merkmale von Tresterweinen — im Vergleich zum Extrakt hoher Aschengehalt, hoher Gerbstoffgehalt und unter Umständen hoher Gehalt an flüchtiger Säure — mit nachstehendem Merkmale zusammen, so ist mit weit größerer Sicherheit als bisher anzunehmen, daß ein Tresterwein vorliegt. Das neue charakteristische Merkmal besteht auf Grund des vorgelegten Materials darin, daß *bei Tresterweinen Weinsteinsäure ausschließlich an Kalium gebunden ist*, sofern bei der Herstellung kein Zusatz freier Weinsteinsäure gemacht wurde. Ausnahmen kommen nur selten vor; bei ihnen ist die Menge der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure erheblich geringer als 0,1 g in 100 ccm. *Bsch.*

M. Barth. Über Untersuchung und Beurteilung von Tresterweinen [1]). — In Tresterweinen steigt der Gehalt an Gerbstoff schneller als der Gehalt an anderen Extraktstoffen, woraus die Erkennung von Tresterweinen, oder eines Verschnittes von Wein mit Tresterwein oder von übermäßig gestreckten, über Trester vergorenen Weinen abgeleitet werden kann. Alle diese Weine sind als solche erkennbar, sobald nach Abzug der fünffachen Menge des Gerbstoffgehaltes vom Gesamtextrakte weniger als 1,5 g Extraktrest verbleiben. Die Erkennung von Tresterweinen hängt also in diesem Falle von einer möglichst genauen Gerbstoffbestimmungsmethode ab, weshalb Verfasser ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Tannins in Weinen ausgearbeitet hat, welches er ausführlich beschreibt. *Bsch.*

J. Formanek und O. Laxa. Zur Kenntnis der Obst- und Beerenweine [2]). — Die Verfasser teilen Analysenzahlen von untersuchten Obst- und Beerenweinen mit. Von den Methoden zur Erkennung von Obstwein im Traubenwein, die hier aufgeführt werden, halten die Verfasser nur die von Kulisch [3]) vorgeschlagene bis zu einem gewissen Grade für brauchbar. *Bsch.*

Branntwein. — A. Trillat. Untersuchung über die Anwesenheit von Methylalkohol in natürlichen und zusammengesetzten Likören. Beitrag zum Studium der Bildung von Acetalen in Likören [4]). — Die Bestimmungsmethode von Methylalkohol in alkoholischen Flüssigkeiten beruht im Prinzip darauf, daß Methylalkohol durch Oxydation in Formaldehyd übergeführt wird, welcher,

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 106—118. — [2]) Daselbst, S. 401—410. — [3]) Landw. Jahrb. 19, 83; JB. f. 1890, S. 2806 ff. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 439—445; Compt. rend. 128, 438—440.

mit Dimethylanilin kondensiert, die Base $CH_2<\begin{matrix}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 . N(CH_3)_2\end{matrix}$ liefert. Durch Oxydation mittels PbO_2 in essigsaurer Lösung geht diese Base in einen prächtig blauen, in der Wärme beständigen Farbstoff über, welcher für die Erkennung von Methylalkohol maßgebend sein soll. Diese schon früher[1]) veröffentlichte Methode soll nach Verfasser nicht nur für den Nachweis von Methylalkohol im Äthylalkohol anwendbar sein, sondern auch, um Methylalkohol in den Spirituosen des Handels nachzuweisen. — Von Interesse in dieser Abhandlung ist besonders die Bildung von *Acetalen* in Likören, welche für das Aroma der letzteren von Einfluß sein sollen. *Bsch.*

A. Trillat. Untersuchung der Spirituosen auf Methylalkohol. Dessen Gegenwart in Tresterbranntweinen[2]). — Das Verfahren beruht auf der Blaufärbung der durch Kondensation von Dimethylanilin mit den Oxydationsprodukten der Alkohole erhaltenen und demnächst oxydierten Basen (Bildung von Tetramethylbenzhydrol). 15 ccm Vorlauf aus 50 ccm Branntwein, 50 ccm Wasser und 8 g Kalk werden auf 150 ccm verdünnt, mit 15 g Kaliumbichromat und 70 ccm einer Schwefelsäure 1:5 versetzt. Nach einer Stunde wird destilliert und das Destillat, wie früher beschrieben[3]), weiter behandelt. Branntweine, welche sich mit Wasser trüben, werden nach dem Zusatz der gleichen Raummenge Wasser und von 2 bis 3 g Kalk zunächst über Tierkohle filtriert und dann fraktioniert. In französischen Proben von Absynth, Kirschwasser und Rum konnte Verfasser so mehrmals Zusätze von denaturiertem Alkohol nachweisen. In unverfälschtem Rum und Kognak war Methylalkohol nicht nachzuweisen, dagegen enthielten Tresterbranntweine häufig bis zu etwa 0,25 Proz. Methylalkohol. *Kw.*

R. C. Scott. Spiritusreinigung durch Behandlung mittels kalter Luft[4]). — Das Prinzip des Scottschen Verfahrens zur Reinigung von Rohsprit besteht darin, daß auf 0° gekühlter Spiritus bei möglichst großer Oberfläche gereinigter kalter Luft unter Druck ausgesetzt wird. Die Ausführungsform des Verfahrens ist etwa folgende: Die zu reinigende Luft wird beim Ansaugen durch eine Schicht Watte filtriert, die durch ein mit Seide überspanntes Drahtnetz festgehalten wird. Darauf wird sie durch ein ein-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 984; JB. f. 1898, S. 914. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 445—446; J. Pharm. Chim. [6] 9, 372—375. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 228; JB. f. 1898, S. 914. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 1082—1085.

getauchtes Rohr in Wasser geleitet und so gewaschen. Dann wird die Luft in einem stark gekühlten Kasten unter 0° abgekühlt, wobei sie den größten Teil ihres Wassers als Schnee verliert. Die Luft wird dann komprimiert und gekühlt und ist nun fertig zum Gebrauch. Der Sprit wird ebenfalls auf 0° gekühlt und dann mit der Luft zusammen durch eine Brause unter 20 Pfund Druck pro Quadratzoll in einen 6 Fuß hohen und 3 Fuß Durchmesser zeigenden Kupfercylinder gedrückt, wo der Spiritusregen zuerst auf Stauplatten fällt und sich dann am Boden des Cylinders unter Verlust des ursprünglichen Druckes sammelt. Der Sprit fließt unten ab und die Luft, welche mit den Verunreinigungen beladen ist, zieht nach oben und darf unter keinen Umständen zweimal benutzt werden. Der so behandelte Sprit soll milder geworden sein, ohne die für die Faßreife nötigen Bestandteile verloren zu haben. *Bsch.*

E. Beckmann. Über die Bestimmung des Fuselgehaltes alkoholischer Flüssigkeiten. Nach Versuchen mit H. Brüggemann[1]). — Verfasser führt in den Amylalkohol zwecks Bestimmung in alkoholischen Flüssigkeiten ein Element — den Stickstoff — ein, dessen Menge leicht quantitativ zu ermitteln ist. Er benutzte die Reaktion zwischen Alkoholen und salpetriger Säure, welche zur Bildung von Salpetrigsäureestern führt. Trotz des großen Siedepunktunterschiedes von Amylnitrit (99°) und Äthylnitrit (16°) schien es geboten, vor der Überführung in die Ester den größten Teil des Äthylalkohols erst abzuscheiden. 50 ccm des nötigenfalls zu verdünnenden Branntweins werden unter Kühlung mit 30 g reinem, gekörntem Chlorcalcium versetzt und diese Lösung nacheinander mit 30 ccm (15 Minuten) und zweimal mit je 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff (10 bezw. 5 Minuten) ausgeschüttelt; nachher ist der Tetrachlorkohlenstoff noch mit 25 ccm Wasser 5 Minuten durchzuschütteln. Kommen, wie bei Branntweinen, wasserlöslichere Alkohole in Betracht, so wird das Waschwasser nach Zusatz von 15 g Chlorcalcium wieder zweimal je 5 Minuten mit je der Hälfte des angewandten Tetrachlorkohlenstoffs durchgeschüttelt. Zur Beseitigung der Wassertrübung des Tetrachlorkohlenstoffs dient ausgeglühtes, schwefelsaures Natrium in Pulverform. Zur Erzeugung der Nitrite leitet man nun salpetrige Säure in die Tetrachlorkohlenstofflösung, erwärmt am Rückflußkühler eine Viertelstunde und vertreibt dann die überschüssige salpetrige Säure aus der Flüssigkeit durch Einleiten trockener Kohlensäure.

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 709—714.

Die Ermittelung der gebildeten Nitrite in der Tetrachlorkohlenstofflösung geschieht einfach dadurch, daß man dieselben mit einer Auflösung von Eisenchlorür in Salzsäure zersetzt und das entwickelte Stickoxyd volumetrisch bestimmt. Als Apparat dient der von Schulze-Tiemann zur Bestimmung der Salpetersäure angegebene mit geringen, in der Abhandlung angegebenen Abänderungen. Um die Brauchbarkeit der Methode darzutun, wurden mehrere Versuche mit bekannten Mischungen von Äthyl- und Amylalkohol angestellt. Das Mischungsverhältnis konnte nach der Methode befriedigend bestimmt werden. Blinde Versuche mit reinem Äthylalkohol gaben höchstens 0,002 g Amylalkohol. Verfasser bespricht die Anwendung der Methode auf Branntweine und gibt Analysen von Kognak, Arrak, Rum verschiedener Herkunft unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes, Alkoholgehaltes, freier Säure, Estersäure, der Extrakt- und Mineralstoffe. *Bsch.*

Franz Adam. Versuche über eine maßanalytische Bestimmung der Alkohole, namentlich des Fuselöles im Branntwein[1]). — Die Methode des Verfassers beruht auf der Esterbildung der Alkohole mit Säurechloriden. Eine abgemessene Menge in Chloroform gelösten Acetylchlorids wird zu dem Alkohol hinzugegeben und die Mischung in gut verschlossenem Gefäße der Einwirkung überlassen. Hierauf wird bei gleichzeitigem Waschen der entweichenden salzsäurehaltigen Luft mit Wasser geschüttelt und das Gemisch mit Normal-Alkalilösung titriert. Wird eine gleich große Menge Acetylchlorid-Chloroformmischung mit Wasser geschüttelt und titriert, so entspricht der Verbrauch an Normalalkali der Menge der hierbei gebildeten Essig- und Salzsäure. Die Differenz zwischen der letzteren und ersteren Bestimmung entspricht somit der Menge der behufs Esterbildung gebundenen Essigsäure, aus der sich der Alkoholgehalt berechnen läßt. Versuche mit reinem Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol gaben recht befriedigende Resultate. Ebenso bestimmte Verfasser in 40 vol.-proz. Branntwein von bekanntem Amylalkoholgehalt den letzteren, indem er nach dem Marquardtschen Verfahren die beiden Alkohole trennte und in der amylalkoholhaltigen Chloroformlösung den Amylalkohol nach seiner Methode bestimmte. Auch diese Methode lieferte brauchbare Resultate. *Gthr.*

W. Fresenius. Zur indirekten Extraktbestimmung bei der Nahrungsmittelanalyse[2]). — Bei Gelegenheit der Untersuchung

[1]) Österr. Chemikerzeit. 2, 241—243. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 35—37.

eines Likörs fand Verfasser aus der Dichte der Flüssigkeit und der des Destillates einen Extraktgehalt von 28,57 g nach Windisch und 28,91 g nach Halenke-Möslinger, während aus der Dichte des zum ursprünglichen Volum aufgefüllten Destillierrückstandes sich 29,54 bezw. 29,89 g, also rund 1 Proz. mehr ergab. Diese auffällige Erscheinung erklärte sich dadurch, daß die im Likör enthaltene freie Säure den Rohrzucker bei der Destillation invertiert hatte und die Bildung von Invertzucker die feste Substanz um 0,77 Proz. erhöhte. Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, in solchen Fällen, in denen alkoholische, Säure und Rohrzucker enthaltende Flüssigkeiten vorliegen, für die indirekte Extraktbestimmung das spezifische Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit nicht direkt zu bestimmen, sondern aus dem ursprünglichen spezifischen Gewicht und dem des Destillates. *Bsch.*

Wilh. Lenz. Über Beurteilung von Kognak auf Grund der chemischen Analyse[1]). — Das Referat des Verfassers auf der vierten Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands und die sich daran schließende längere Diskussion stellen fest, daß die Furfurolreaktion keinen Maßstab bietet für die Beurteilung, ob bei einem Kognak reines Weindestillat vorliegt oder nicht und daß die chemische Analyse zurzeit außerstande sei, angeben zu können, ob ein Kognak ein echtes Weindestillat sei oder nicht. *Gthr.*

Omeis. Über die Verwendung von Stärkezucker zur Herstellung von Kognak[2]). — Verfasser spricht sich dahin aus, daß ein Zusatz von Stärkezuckersirup oder dergleichen zu Kognak, gleichviel in welcher Menge, zu beanstanden sei, weil durch diesen Zusatz in den Kognak außer Zucker noch Stoffe gelangen, die demselben fremd sind. *Bsch.*

Wehmer. Versuche über den Ersatz der Milchsäuregärung in der Brennerei durch Ansäuerung mittels technischer Milchsäure[3]). — Verfasser berichtet über einige auf Grund von Laboratoriumsversuchen im großen unternommene Versuche, die Milchsäuregärung in der Brennerei durch Zusatz von 1 bis 2 Proz. der technischen halbkonzentrierten Milchsäure zur Hefenmaische zu ersetzen, und kommt zu einem sehr günstigen Resultat. In Betreff der Einzelheiten sei auf die Abhandlung verwiesen. *Gthr.*

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 258—268. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 703—704. — [3]) Zeitschr. Spirit.-Ind. 1898, Nr. 39 u. 40.

Bier. — E. Prior. Über die Grenze der Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier[1]). — Verfasser hat eine Reihe von Versuchen mit reinen und mit solchen Malzwürzen angestellt, bei denen das Malz mit 10 und 20 Proz. Kartoffelstärke bezw. Reis versetzt war und faßt die Versuchsergebnisse in folgenden sieben Thesen zusammen: I. Die Verzuckerungsdauer wird durch Stärke- und Reiszusatz erhöht. II. Der Gehalt des unvergorenen Extraktes an Maltose und reduzierenden Achroodextrinen nimmt bei Ersatz des Malzes durch 10 Proz. Stärke oder Reis nicht, hingegen bei Ersatz von 20 Proz. etwas zu. III. Der Stickstoffgehalt im Extrakt der unvergorenen Würze wird durch Ersatz von 10 Proz. Stärke merklich, durch 20 Proz. um mehr als die Hälfte herabgesetzt. Reiszusatz von 10 und 20 Proz. erniedrigt den Stickstoffgehalt des unvergorenen Würzeextraktes nicht. IV. Der Vergärungsgrad des Bieres wird durch 10 Proz. Stärkezusatz etwas, durch 20 Proz. merklich erniedrigt, während Zusätze von Reis eine geringe Erhöhung bewirken. V. Der Gehalt des Bierextraktes an Maltose und reduzierenden Achroodextrinen erfährt sowohl durch Stärke- als Reiszusatz eine Erhöhung und zwar durch ersteren bedeutend mehr als durch letzteren. VI. Der Stickstoffgehalt des Bierextraktes sinkt selbst durch einen Zusatz von 20 Proz. Stärke nur wenig unter 1 Proz., jedoch nicht unter 0,9 Proz. herunter. Zusätze von Reis erhöhen den Stickstoffgehalt des Bierextraktes. VII. Die in den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie angenommene unterste Grenzzahl von 0,9 Proz. für den Extrakt reiner Malzbiere wird daher nur in ganz besonderen Fällen, vielleicht bei äußerst niedrig vergorenen, unter Mitverwendung von stickstofffreien Stärkepräparaten bereiteten Surrogatbieren für den Nachweis des Surrogatzusatzes Anhaltspunkte liefern, da nur in solchen Bieren der Stickstoffgehalt des Extraktes unter 0,9 Proz. sinken dürfte. . *Bsch.*

E. Spaeth. Die flüchtigen Säuren im Biere und der Nachweis von Neutralisationsmitteln in demselben[2]). — Beim Sauerwerden von Bieren ist die Säurezunahme häufig auf eine stark vermehrte Milchsäurebildung zurückzuführen. Die Milchsäurebakterien in diesen Bieren sind unter dem Mikroskop zu erkennen. Essigsäure ist in solchen Bieren keineswegs in auf-

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 697—701. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 745—769; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 719—721.

fallender Weise vermehrt, ja in manchen derselben nur in einer auch in normalen Bieren sich findenden Menge zugegen. Die zum qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere angegebene und empfohlene Methode [1]) der Bestimmung der flüchtigen Säuren mittels Destillation im Wasserdampfstrome vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, wobei ein vermehrter Gehalt an flüchtigen Säuren — Essigsäure — im zweiten Destillate gegenüber der geringeren Menge im ersten Destillate auf stattgehabte Neutralisation schließen lassen würde, ist nicht zu empfehlen. Diese Methode kann bei den hier in Betracht kommenden Bieren sogar völlig im Stiche lassen, da einerseits stets noch vorhandene saure Phosphate und freie Milchsäure, die, wie die Ergebnisse der Untersuchung gezeigt haben, häufig in vorherrschender Menge beim Sauerwerden entsteht, die geringen Mengen essigsauren Natriums bei der direkten Destillation bereits zersetzen und andererseits beim Destillieren nach Säurezusatz das Destillat auch normaler Biere abermals flüchtige Säure enthält. Für den qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation gibt die Priorsche Methode [2]) oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2 bis 0,3 ccm Normalsäure zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an Normalsäure für die Asche aus 100 ccm Bier läßt auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schließen. *Bsch.*

R. Rössing. Über den Nachweis von Saccharin in Bier u. s. w. [3]). — Beim Nachweis von Saccharin in Bier wird eine bestimmte Menge Bier (1/2 bis 1 Liter) nach Zusatz von wenig Phosphorsäure in kleineren Anteilen mit der gleichen Menge Äther eine halbe Stunde durchgeschüttelt, der Äther verdampft, der Rückstand getrocknet und dieser nach Sandzusatz mit wasserfreiem Äther verrieben. Das Ätherfiltrat wird mit der gleichen Menge Benzin versetzt, abermals filtriert und in gelinder Wärme auf einem Uhrglase verdunstet. Dieses überzieht sich nach kurzer Zeit mit weißen Kristallen von typisch süßem Geschmack. *Gthr.*

S. G. Cerkez. Über Braga [4]). — Verfasser berichtet über *Braga*, das rumänische Nationalgetränk, besonders der unteren Volksklassen, bespricht die Herstellungsweise durch alkoholische und saure Gärung der Hirse und gibt eine vollständige Analyse

---

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 20, 668; JB. f. 1898, S. 959. — [2]) Chemie u. Physiologie des Malzes u. Bieres, Leipzig 1896, S. 79 u. 570. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 207—208. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 29—31.

des Getränkes, welches eine milchig trübe Flüssigkeit von angenehmem, eigentümlichem Geruch darstellt. *Bsch.*

C. Istrati u. G. Proca. Zur Zusammensetzung der Braga[1]. — Die süße *Braga*, ein bierähnliches Getränk der Kosaken und Tataren, liefert beim Stehen die saure Braga. Die süße, unfiltrierte Braga vom spez. Gew. 1,0245 (15°) enthält 9,08 Proz. (filtriert 3,73 Proz.) Extrakt, 0,202 Proz. (filtriert 0,15 Proz.) Asche, die filtrierte süße Braga 0,73 Proz. Alkohol, 0,1007 Proz. freie Säure (als Schwefelsäure berechnet), 0,48 Proz. Zucker vor und 0,82 Proz. nach der Inversion. Die saure, unfiltrierte Braga vom spez. Gew. 1,0240 (15°) enthält 6,97 Proz. (filtriert 3,65 Proz.) Extrakt, 0,275 Proz. (filtriert 0,19 Proz.) Asche, die filtrierte saure Braga 0,45 Proz. Alkohol, 0,1034 Proz. freie Säure, 0,10 Proz. Zucker vor und 0,24 Proz. nach der Inversion. Stickstoffhaltige Substanzen konnten in Spuren oder überhaupt nicht aufgefunden werden. Dieser Befund steht im Widerspruch mit den Angaben von Cerkez[2] über den gleichen Gegenstand. — Als vorzüglichen Nährboden empfiehlt Proca Gelatine mit einer Maisabkochung. *Gthr.*

Äther und Ester.

C. A. Lobry de Bruyn und Alph. Steger. Einfluß des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther[3]. — Im Anschluß an eine frühere Arbeit über die Umlagerungsgeschwindigkeit des o-Dinitrobenzols mit Natriummethylat und -äthylat[4] haben die Verfasser weiterhin Untersuchungen angestellt über den Einfluß des Wassers auf die vier Reaktionen zwischen Natriummethylat und Natriumäthylat einerseits, sowie Methyljodid und Äthyljodid andererseits. Die Resultate sind tabellarisch und graphisch zusammengestellt. Folgende Schlüsse werden daraus abgeleitet: Ebenso wie bei o-Dinitrobenzol, vermindert sich bei Reaktion I, $C_2H_5ONa + CH_3J$, und III, $C_2H_5ONa + C_2H_5J$, in Äthylalkohol auf Zusatz von Wasser die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Umwandlung von Methyljodid in Methyläthyläther in absolutem Alkohol geht etwa 50mal rascher vor sich als diejenige in Methylalkohol mit wässeriger Lauge. Für die Umwandlung mit Natriummethylat beträgt dieses Verhältnis nur 8:1. Bei der Reaktion II,

---

[1] Buletinul soc. de sciinte d. Bucuresci 8, 78—81; Ref. Chem. Centr. 70, II, 317. — [2] Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 29; vergl. das vorangehende Referat. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 311—325. — [4] Daselbst, S. 41.

$CH_3ONa + CH_3J$, und IV, $CH_3ONa + C_2H_5J$, in Methylalkohol beschleunigt zunächst ein Zusatz von Wasser die Reaktion, während später die Geschwindigkeit abnimmt. Bemerkenswert dabei ist, daß bei der Reaktion IV die Umwandlung zunimmt, bis die Lösung 70 Proz. Alkohol enthält, während von da bis auf 40 Proz. der Reaktionskoeffizient der gleiche bleibt. Eine weitere Verdünnung war wegen der geringen Löslichkeit des Äthyljodids in diesen verdünnten Alkoholen nicht zulässig. In einer früheren Mitteilung haben die Verfasser erwähnt, daß Natrium in einer Mischung von Wasser und Alkohol, selbst bei gleichen Gewichtsteilen, vorwiegend an Alkohol gebunden sei. Zur Stütze dieser Ansicht teilen die Verfasser jetzt folgenden Versuch mit: 5 g Natrium wurden in 500 ccm 50 proz. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 32 g Äthyljodid während acht Tagen bei 25° sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war das Jodid fast vollständig in Äther verwandelt. Zum Schluß stellen die Verfasser Betrachtungen über die Beziehungen der Umwandlungsgeschwindigkeiten zum elektrolytischen Dissoziationsgrade der reagierenden Körper an und kommen zur Ansicht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der elektrolytischen Dissoziation, sondern auch noch von anderen unbekannten Verhältnissen abhängt. Entgegen einer früheren Mitteilung wird eine geringe Dissoziation des Methyljodids und Äthyljodids in alkoholischer Lösung angenommen, die für Methyljodid etwas größer als für Äthyljodid sei. *Kb.*

Arnold H. Peter. Zur Darstellung gemischter Äther[1]). — Da die Angaben von Williamson über die Bildung einfacher und gemischter Äther aus Alkoholen von Guthrie und insbesondere von Norton und Prescott angezweifelt worden sind, wurde Verfasser veranlaßt, die Arbeiten von Williamson nachzuprüfen, wobei es sich speziell um die Darstellung von Äthylamyläther handelte. Das Ergebnis der Versuche befindet sich jedoch in völliger Übereinstimmung mit den Angaben von Williamson. Erhitzt man ein Gemisch aus Amylalkohol vom Siedep. 132 bis 133° und Äthylalkohol mit 85 proz. Schwefelsäure auf 135°, so beginnt bei 120° die Destillation. Das gewaschene Destillat wurde zweimal über Kalihydrat abdestilliert, wobei der Siedepunkt von 40 bis 180° stieg. Aus diesem Gemisch wurde durch Fraktionieren zunächst Äthyläther, sodann eine Fraktion vom Siedep. 79 bis 81° und weiterhin eine Fraktion vom Siedep. 81 bis 130° erhalten. Die zweite, von 79 bis 82° siedende Fraktion

[1]) Ber. 32, 1418—1421.

erwies sich als eine Mischung von Äthylalkohol und *Äthylamyläther*, der nach dem Waschen, Trocknen und Destillieren über Natrium den Siedep. 112° und das spezifische Gewicht von 0,761 bei 18° zeigte. Die dritte Fraktion enthält Äthylamyläther, Amylalkohol und Diamyläther, deren Trennung am raschesten gelingt, wenn man das Gemisch mit 85 proz. Schwefelsäure behandelt und dann fraktioniert. Wendet man zur Ätherifikation eine mehr als 85 Proz. Schwefelsäure enthaltende Säure an, so bildet sich neben schwefliger Säure ein gelbes, übelriechendes Destillat. Hierdurch erklären sich auch die wiedersprechenden Resultate von Guthrie, Norton und Prescott. *Kb.*

F. G. Cottrell und Roy Ravone Rogers. Notiz über die Einwirkung flüssiger Jodwasserstoffsäure auf Äthyläther[1]). — Verfasser ergänzt seine früheren Angaben[2]) über die Einwirkung flüssiger Jodwasserstoffsäure auf Äthyläther und beschreibt den Apparat, in dem der Versuch vorgenommen wurde. Wenn Äther in kleinen Mengen mit fester Jodwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur zusammenkommt, tritt eine heftige Reaktion ein, wobei die Säure, trotzdem das Gefäß mit fester Kohlensäure umgeben ist, schmilzt und die Temperatur vom Gefrierpunkt der Säure —55° bis auf 40 bis 50° steigen kann. Schon während des Mischens beginnt eine Trennung des Reaktionsproduktes in zwei Schichten, weshalb der Apparat behufs völliger Entmischung der Flüssigkeiten eine Woche bei 18° im dunklen Raume der Ruhe überlassen wurde. Die obere Schicht mischte sich mit Wasser, die untere Schicht wurde mit Wasser und verdünnter Lauge gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und zweimal destilliert. Siedep. 71,9 bis 72° bei 756 mm Druck. Spezifisches Gewicht bei 18° = 1,941. Refraktionsindex für die *D*-Linie 1,5133 bei 18,5°. Die Reaktion erfolgte demnach im Sinne der Gleichung: $(C_2H_5)_2O + 2HJ = H_2O + 2C_2H_5J$ und lieferte 94 Proz. der theoretischen Menge an Äthyljodid. *Kb.*

L. Henry. Über direkte Oxydation des Trichloräthoxyläthylens[3]). — Über diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre[4]) nach anderer Quelle berichtet. *Kw.*

J. N. Nef. Dissoziationsvorgänge bei den Alkyläthern der Salpetersäure, der Schwefelsäure und der Halogenwasserstoffsäuren[5]). — Die in der Mitteilung enthaltenen Versuche bilden

[1]) Amer. Chem. J. 21, 64—67. — [2]) Daselbst 18, 103; JB. f. 1897, S. 496. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 215—220. — [4]) JB. f. 1898, S. 962. — [5]) Ann. Chem. 309, 126—189.

die Vorarbeiten zu einer eingehenden Untersuchung über Dissoziationsvorgänge in der Zuckergruppe, insbesondere sollen dieselben die Möglichkeit geben zur Ermittelung der Bedingungen, unter denen bei Alkoholen und Alkylhaloiden eine Methylen- oder Äthylendissoziation eintritt. Äthylalkohol kann z. B. unter Wasserverlust dissoziieren: I. in Äthyliden, $CH_3.CH<$ oder II. in Äthylen, $CH_2:CH_2$. Unter besonderen Bedingungen kann nun sowohl die Reaktion nach I oder II oder gleichzeitig nach I und II vor sich gehen. Die Versuche erstrecken sich auf: A. Verhalten der Alkylhaloide gegen alkoholisches Kali bezw. Natriumäthylat. B. Über die Einwirkung von Alkylhaloiden auf verschiedene Silbersalze bei Gegenwart von Alkohol. C. Über das Verhalten der Alkylhaloide gegen Amine, Natriummalonsäureäther und analoge Körper. D. Über das Verhalten von Alkylhaloiden, welche nicht durch Abspaltung von HX in Methylen- oder Äthylenderivate übergehen können. E. Über das Verhalten der Alkylhaloide gegen Natriumäthylat in Gegenwart von frisch gefälltem Quecksilberoxyd. F. Dissoziation der Alkylnitrate und Alkylsulfate. *Kb.*

H. J. Henderson. Ein einfacher Apparat zur Darstellung von Äthylnitrit[1]). — Verfasser beschreibt einen Apparat, den er für die Darstellung größerer Mengen von Äthylnitrit, 1000 bis 1500 g, benutzt. *Kb.*

R. C. Cowley und J. P. Catford. Bestimmung des Äthylnitrits[2]). — Die Verfasser schlagen vor, den Prozentgehalt des Äthylnitrits colorimetrisch zu bestimmen und zwar, wie die Bestimmung der Nitrite im Wasser, mit m-Phenylendiamin, wobei an Stelle des wenig beständigen Silbernitrits das Natriumnitrit als Testlösung verwendet werden soll. Zur Bestimmung verdünnt man 1 g des Äthylnitrits mit Wasser auf 100 ccm. 1 ccm dieser Lösung wird mit zehn Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 in 3) und ebensoviel einer Lösung von m-Phenylendiamin (1 in 200) versetzt und dann auf 40 ccm verdünnt. Nach Verlauf einer Stunde wird die Intensität der Färbung verglichen mit derjenigen, welche sich aus einer Lösung mit bekanntem Gehalt an Natriumnitrit, 0,095 in 1 Liter, unter gleichen Bedingungen entwickelt. *Kb.*

Edward Divers und Masataka Ogawa. Äthylammoniumsulfite[3]). — Die Verfasser haben gefunden, daß in Abwesenheit von Wasser und bei niederer Temperatur Ammoniak in alkoholischer Lösung mit Schwefeldioxyd das *Äthylammoniumsulfit* bildet.

---

[1]) Pharm. J. 62, 167—168. — [2]) Daselbst 63, 471—472. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 533—537.

Absoluter Alkohol wurde bei — 15° mit trockenem Ammoniak und hierauf mit trockenem Schwefeldioxyd gesättigt. Während des Einleitens von Schwefeldioxyd erfolgt meist nach kurzer Zeit eine Trübung von Ammoniumsulfit infolge einer geringen Feuchtigkeit. Zweckmäßig läßt man dieses Salz sich absetzen, gießt den Inhalt rasch in eine andere Flasche und setzt das Einleiten von Dioxyd fort. Wenn das Ammoniak nahezu neutralisiert ist, beginnt die Abscheidung des Äthylammoniumsulfits in Form von durchscheinenden, vierseitigen Prismen, die in trockener Luft unzersetzt sublimieren. Das in Äther unlösliche, in Alkohol lösliche Salz wird durch Säuren zerlegt. Aus alkoholischer Lösung kann es entweder durch Verdampfen der Lösung wiedergewonnen werden, wenn bei der Operation jegliche Spur Wasser fern gehalten wird, oder durch Sättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak bei niederer Temperatur. Es ist sehr hygroskopisch und wird durch Wasser, in dem es sich löst, sofort zersetzt. Wenn die alkoholische Lösung an der Luft steht, bildet sich Ammoniumpyrosulfit, das sich in Kristallkrusten abscheidet. Überschüssiges Schwefeldioxyd zersetzt das Salz nicht. In dieser Hinsicht geben indessen die Beobachtungen von Rosenheim und Liebknecht[1]) gerade das Gegenteil an, was die Verfasser bei Wiederholung der Versuche jedoch nicht bestätigt fanden, weshalb angenommen wird, daß Rosenheim und Liebknecht bei ihren Arbeiten wohl nicht genügend die Feuchtigkeit ausgeschlossen haben. *Kb.*

Edward Divers und Seihachi Hada. Äthylammoniumselenit und die Nichtexistenz der Amidoselenite[2]). — Behandelt man eine Mischung von wasserfreiem Selendioxyd und 5 Tln. wasserfreiem Alkohol mit trockenem Ammoniak bis zur Sättigung, so erhält man eine klare, zähe Flüssigkeit, die sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit ist. Das darin enthaltene *Äthylammoniumselenit*, $C_2H_5(NH_4)SeO_3$, kann nun entweder durch Verdampfen der Flüssigkeit im Vakuum, oder durch Fällung mittels trockenen Äthers in festem Zustande erhalten werden. Das Salz ist kristallinisch, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, sehr hygroskopisch und äußerst leicht zersetzbar durch Wasser in Alkohol und Ammoniumselenit. Es ist nicht haltbar, da es schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen oder rascher beim Erhitzen Zersetzung erleidet unter Bildung von Selen. Durch diese Eigenschaften des Äthylammoniumselenits läßt sich jetzt auch erklären, warum Berzelius, Muspratt u. a. beim Einleiten von

[1]) Ber. 31, 405; JB. f. 1898, S. 964. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 537—541.

Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Selendioxyd nur Ammoniumselenite erhielten. Es entstand hierbei zweifellos zuerst das Äthylammoniumselenit, das aber wegen eines geringen Feuchtigkeitgehaltes der Lösung zerfiel unter Ausscheidung von normalem oder saurem Ammoniumselenit, je nach der Menge des vorhandenen Ammoniaks. Die Angaben von Cameron und Marcallan[1]), welche auf analoge Weise angeblich Amidoselenite erhielten, können die Verfasser nicht bestätigen, denn die entstandenen Produkte waren nichts anderes, als Diammoniumselenite, hervorgegangen aus dem leicht löslichen Äthylammoniumselenit infolge der Einwirkung von Feuchtigkeit. Es existiert bis jetzt noch kein vollgültiger Beweis dafür, daß Selendioxyd und Ammoniak in Gegenwart von Alkohol oder Wasser andere Verbindungen liefern als Selenite. Selendioxyd bildet, ungleich dem Schwefeldioxyd, nur Oxysalze, sowohl mit Alkoholradikalen, als Ammoniak oder Metallen. *Kb.*

M. Podladtschikow. Über das Chloranhydrid der allylphosphorigen Säure[2]). — Auf Veranlassung N. Menschutkins stellt Verfasser das *Chloranhydrid der allylphosphorigen Säure*, $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}O{-}PCl_2$, nach der allgemein üblichen Darstellungsweise durch Hinzutropfenlassen von Allylalkohol zur äquivalenten Menge gut gekühlten Phosphortrichlorids her, um festzustellen, wie weit auch hier die aus den gesättigten Alkoholen beobachteten Regelmäßigkeiten Geltung besitzen. Verfasser erhält eine Ausbeute von 60 bis 65 Proz. Das Chloranhydrid stellt eine Flüssigkeit mit dem charakteristischen scharfen Geruch dar. Siedep. = 140,5°, d_0 = 1,290 03, d^0_{18} = 1,2685. Der Ausdehnungskoeffizient = 0,001 19. Die entsprechende gesättigte Verbindung $C_3H_7OPCl_2$ hat Siedep. = 143° und d_{20} = 1,2278, was den gewöhnlich beobachteten Verhältnissen entspricht. Nebenbei konnten noch aus der ersten Fraktion 8 bis 9 Proz. Chlorallyl erhalten werden (Siedep. 46 bis 46,5°). Die Einwirkung von Cl und Br auf das Chloranhydrid der allylphosphorigen Säure findet, wie Verfasser durch Versuche nachweist, in folgender Gleichung ihren Ausdruck: $C_3H_5OPCl_2 + Br_2 = C_3H_5Br + OPCl_2Br$. Sie entspricht also derjenigen auf die entsprechenden gesättigten Verbindungen, die von Menschutkin untersucht wurden. Auch die den einzelnen möglichen Reaktionen entsprechenden Wärmeeffekte lassen den Vorgang des Prozesses im obigen Sinne voraussehen. Jod, das sich weder an den dreiatomigen Phosphor noch an die

[1]) JB. f. 1888, S. 503. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 30—33.

mehrfach gebundenen Kohlenstoffatome anzulagern vermag, bewirkt eine Zersetzung des Chloranhydrids unter Kohleabscheidung. Die Bildung von Jodwasserstoff, nicht aber diejenige von phosphoriger Säure, konnte konstatiert werden. *Lj.*

Jacques Cavalier. Untersuchungen über die Phosphorsäureester[1]). — Verfasser teilt in zusammenfassender Form seine Untersuchungen über die Phosphorsäureester mit. Über die einzelnen Arbeiten ist bereits in früheren Jahren[2]) referiert worden, weshalb nur die Anordnung des Stoffes erwähnt werden soll. Im ersten Teil werden beschrieben: 1. die drei *Methylester* nebst ihren Salzen und Neutralisationswärmen; 2. die drei *Äthylester* nebst ihren Salzen und Neutralisationswärmen; 3. die drei *Allylester*, sowie ihre Salze und Neutralisationswärmen. Der zweite Teil handelt von der Geschwindigkeit der Zersetzung, welche die genannten Ester unter dem Einfluß von Wasser, Säuren und Basen erleiden. *Kb.*

Albert Morel. Darstellung gemischter Phosphorsäureäthylphenylester[3]). — Die Ähnlichkeit, welche Phosphorsäure und Kohlensäure vom thermochemischen Gesichtspunkte zeigen, sowie gewisse Reaktionen lassen einen Vergleich der Verbindungen $POCl_3$ und $COCl_2$ zu und haben den Verfasser veranlaßt, die gemischten Phosphorsäurealkylphenylester zu studieren, um die Eigenschaften derselben mit denen der Alkylphenylkohlensäureester[4]) vergleichen zu können. Zur Darstellung derselben wurden drei Methoden angewendet: 1. Einwirkung von Natriumäthylat auf Phenylchlorphosphate; 2. Einwirkung von Natriumphenolat auf Äthylchlorphosphate; 3. Einwirkung von Alkoholen oder Alkoholaten auf Phosphorsäuretriphenylester. Vorerst ist nur die Einwirkung der Phenylchlorphosphate auf Äthylalkohol und Natriumäthylat erwähnt. Zur Darstellung der Phenylchlorphosphate wurde nach den Versuchen von Jacobsen[5]) Phosphoroxychlorid mit 1 bezw. 2 Mol. Phenol erhitzt. *Einwirkung von 1 Mol. Alkohol auf Monophenylchlorphosphat.* Läßt man das Chlorphosphat in absoluten, kalten Alkohol eintropfen, so erwärmt sich nach einigen Minuten die Mischung und es entwickelt sich Salzsäure. Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man auf dem Wasserbade unter Einleiten von trockenem Kohlendioxyd. Das Reaktionsprodukt ist eine nahezu farblose Flüssigkeit von pikantem Geruch, die aber

[1]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 449—507. — [2]) Vergl. JB. f. 1894, S. 809; f. 1895, S. 1029; f. 1897, S. 1187 u. 1717; f. 1898, S. 966 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 491—497. — [4]) Daselbst **19**, 694 u. 890; JB. f. 1898, S. 978 ff. — [5]) Ber. **8**, 1521; JB. f. 1875, S. 750.

nicht destillierbar ist, da sie sich im Vakuum bei 150° unter Salzsäureentwickelung zersetzt. Nach der Analyse kommt derselben die Formel $PO\langle{}^{Cl}_{OC_2H_5}{}_{OC_6H_5}$ zu. Kaltes Wasser verändert die Verbindung nur sehr langsam. Dagegen tritt beim Erwärmen mit Wasser sehr bald Abspaltung von Salzsäure unter Bildung von *Äthylphenylphosphorsäure*, $PO\langle{}^{OH}_{OC_2H_5}{}_{OC_6H_5}$, ein, die nach dem Eindampfen im Vakuum als sirupartige Flüssigkeit zurückbleibt. Das *Baryumsalz* dieser Säure bildet weiße, kleine, in 93 grädigem Alkohol lösliche Kriställchen; das *Bleisalz* ein weißes, fein kristallinisches Pulver. Das *Natriumsalz* scheidet sich aus Alkohol in kleinen Kristallen aus, die in Wasser sehr leicht löslich und hygroskopisch sind. Läßt man auf das in kaltem Alkohol gelöste Äthylphenylchlorphosphat eine alkoholische Lösung von Ammoniak in kleinen Portionen einwirken, bis die Flüssigkeit alkalisch bleibt, so entsteht das *Äthylphenylphosphamin*, $PO\langle{}^{NH_2}_{OC_2H_5}{}_{OC_6H_5}$, das nach Entfernung des gebildeten Salmiaks und Eindampfen im Vakuum in kleinen, weißen, in Alkohol sehr leicht, in Wasser, Äther, Chloroform wenig löslichen Schuppen zurückbleibt. Schmelzp. 133°. In analoger Weise wurde aus Anilin (2 Mol.) und Äthylphenylchlorphosphat in alkoholischer Lösung das *Äthylphenylphosphanilin*, $PO\langle{}^{NH.C_6H_5}_{OC_2H_5}{}_{OC_6H_5}$, dargestellt, das aus Alkohol in feinen, weißen Nadeln kristallisiert. Schmelzp. 143°. *Einwirkung von Alkohol auf Äthylphenylchlorphosphat.* In der Kälte reagieren die beiden Körper nicht, dagegen geht bei der Temperatur des Wasserbades eine Salzsäureentwickelung vor sich. Aus dem Reaktionsprodukt konnte aber nicht der erwartete Diäthylphenylester, sondern nur Phenetol isoliert werden. Ganz ähnlich verläuft die Reaktion zwischen Alkohol und Diphenylchlorphosphat, da auch hier statt des gemischten Esters nur Phenetol gewonnen wurde. *Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf Phenyldichlorphosphat.* Läßt man das Chlorphosphat tropfenweise auf das mit Eis gekühlte, in Alkohol gelöste Natriumäthylat einwirken, so entsteht der *Phenyldiäthylphosphorsäureester*, $PO\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}{}_{OC_6H_5}$, der nach Entfernung des

gebildeten Natriumchlorids und Verdampfen des Alkohols im Vakuum zurückbleibt und unter vermindertem Druck destilliert werden kann. Der Ester, dessen Ausbeute 40 bis 50 Proz. beträgt, ist ein farbloses Öl, das unter 70 mm Druck bei 200 bis 230° und unter 18 mm Druck bei 146 bis 162° siedet. Dichte bei 0° = 1,1487. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf Diphenylchlorphosphat entsteht der *Diphenyläthylphosphorsäureester* [1]), ein farbloses Öl, das unter 60 mm bei 240 bis 263°, unter 18 mm bei 211 bis 221° und unter 14 mm bei 208 bis 220° siedet. Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Dichte bei 0° = 1,2113. *Kb.*

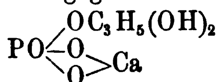
J. Cavalier und Pouget. Über die Glycerophosphorsäure [2]). — Die Verfasser haben die Löslichkeit des *Calciumglycerophosphates* bei verschiedenen Temperaturen titrimetrisch bestimmt. 100 g der Lösung enthielten an wasserfreiem Calciumglycerophosphat bei 16° 7,9 g, bei 36° 4,4 g, bei 51° 2,3 g, bei 77° 1,3 g, bei 86° 1,25 g, bei 100° 1,15 g. Hieraus ist ersichtlich, daß eine kalt gesättigte Lösung bei Siedetemperatur den größten Teil des Salzes ausscheidet und nur etwa den achten Teil zurückhält. Der Niederschlag ist bei allmählichem Ausscheiden aus nicht zu konzentrierter Lösung kristallinisch und in Wasser völlig löslich. Das gelöste Salz ist ebenso beständig wie das Äthyl- und Methylphosphat, denn eine in der Hitze gesättigte Lösung zeigt selbst nach dreistündigem Erhitzen auf 95° kaum eine Trübung. Das von Adrian und Trillat [3]) vorgeschlagene Reinigungsverfahren des Calciumglycerophosphates, dadurch, daß man dasselbe aus seiner wässerigen Lösung durch Erhitzen fällt, ziehen die Verfasser der Fällung mit Alkohol vor. Das *Baryumglycerophosphat* ist weniger stabil, da die Lösung durch Hitze leichter zersetzt wird. Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung enthält 4,5 Proz. und in der Hitze 3 Proz. des Salzes. Die Reinigung des Salzes durch Fällen aus heißer Lösung ist demnach und wegen einer geringen Zersetzung des Niederschlages nicht rätlich. In diesem Falle ist die Fällung mit Alkohol vorzuziehen. Zur Titration eines Gemenges von Phosphorsäure und Glycerophosphorsäure ist das von Cavalier [4]) schon früher angegebene Verfahren anwendbar. Die Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit der *Glycerophosphorsäure* durch Wasser bei 88° führten zu

---

[1]) Vergl. Compt. rend. 127, 1023; JB. f. 1898, S. 970. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 364—366. — [3]) Daselbst 19, 264; JB. f. 1898, S. 971 ff. — [4]) Compt. rend. 127, 60; JB. f. 1898, S. 968.

dem Wert $K = 0,0058$, d. i. die Menge der zersetzten Säure in einer Stunde bei der Temperatur 88° in einer wässerigen $^1/_{10}$-Normallösung. Diese Zersetzung vermehrt sich sehr rasch mit der Temperatur. Beim Vergleich mit den anologen Werten für Monomethylphosphorsäure = 0,0056, für Monoäthylphosphorsäure = 0,0032, für Monoallylphosphorsäure 0,0056 ist ersichtlich, daß die Stabilität der Glycerophosphorsäure mit derjenigen der Monomethyl- und Monoallylphosphorsäure übereinstimmt. *Kb.*

Marcel Guédras. Über die Fabrikation der Glycerophosphate[1]. — Von den Salzen der *Glycerophosphorsäure*, welche seit einigen Jahren in der Therapie ein besonderes Interesse gewonnen haben, ist das Calciumsalz das gebräuchlichste. Es bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, das gegen Lackmus alkalisch und gegen Phenolphtaleïn neutral reagiert, und dem die Formel



zukommt. Die Zusammensetzung schwankt indessen in ziemlich weiten Grenzen. Deutsches Fabrikat reagiert meistens sauer gegen Lackmus, was Verfasser auf die Gegenwart fremder Säuren, wie Citronen- oder Weinsäure u. s. w., zurückführt, die fälschlicherweise zur Erhöhung der Löslichkeit zugesetzt wurden. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser ist von Adrian und Trillat[2] bestimmt worden. Im Handel verlangt man eine Löslichkeit von 4 Proz. Die alkalischen oder neutralen Glycerophosphate lösen sich im allgemeinen nicht völlig klar, sondern hinterlassen einen geringen Rückstand von tertiärem Calciumphosphat, dessen letzte Spuren schwer zu entfernen sind. Die wässerige Lösung des Kalksalzes scheidet beim Erwärmen fast die Gesamtmenge des Salzes wieder aus. Gewisse Handelsprodukte geben an siedenden Alkohol Spuren von Glycerin und Phosphorsäure ab. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Calciumglycerophosphat erhitzt man es im geschlossenen Rohr mit rauchender Salpetersäure auf 175° während zwei Stunden und fällt nach dem Verdünnen mit Ammoniummolybdat. Nach Ansicht des Verfassers verläuft die Reaktion beim Erhitzen von Glycerin mit Phosphorsäure sehr kompliziert und ist begrenzt, denn der Ester bildet sich alsbald und die Menge wächst mit der Dauer des Erhitzens, scheint aber eine gewisse Grenze nicht zu überschreiten.

[1] Monit. scientif. [4] 13, II, 577—581. — [2] J. Pharm. Chim. [6] 6, 433—438, 481—485; JB. f. 1897, S. 1188; vergl. auch Cavalier u. Pouget, vorstehendes Referat.

Nach	5	Minuten	waren gebildet	0,8	Proz.	Glycerophosphorsäure
„	6	Stunden	„ „	19	„	„
„	48	„	„ „	20,5	„	„
„	192	„	„ „	21,2	„	„

Zur Darstellung der *Glycerophosphorsäure* erhitzt man nach Pelouze glasige Phosphorsäure mit Glycerin auf 100°, verdünnt mit Wasser, sättigt mit Baryumcarbonat, filtriert und fügt zum Filtrat die nötige Menge Schwefelsäure. Durch Eindampfen des Filtrats vom Baryumsulfat im Vakuum erhält man das Produkt in Form einer farblosen, dicken Flüssigkeit. Verfasser zersetzt jetzt reines Calciumglycerophosphat mit Schwefelsäure, behandelt die Masse, behufs völliger Abscheidung des Calciumsulfates, mit Alkohol und verdampft darauf im Vakuum. Zur Darstellung des Calciumglycerophosphats werden in einem, mit Rührwerk versehenem, emaillierten Schmelzkessel 150 kg Phosphorsäure von 66 Proz. P_2O_5 (60° Bé) und 180 kg Glycerin von 94 Proz. $C_3H_8O_3$ (28° Bé) während 40 Stunden erhitzt und zwar am ersten Tage auf 150°, die folgenden drei Tage auf 115 bis 125°. Das schwarze und dickflüssige Reaktionsprodukt wird nach Verdünnung mit dem doppelten Gewicht an Wasser bei 40° mit Tierkohle behandelt, und das Filtrat zunächst mit Calciumcarbonat, dann mit Kalkmilch neutralisiert. Je langsamer diese Operation erfolgt, um so besser die Ausbeute. Die abgeheberten Flüssigkeiten werden im Vakuum auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingedampft und hierauf in Steinkrügen mit Alkohol versetzt. Nach Abscheidung und Absetzen des Calciumglycerophosphats wird es vom Alkohol getrennt, das Salz an der Luft getrocknet, nochmals mit Alkohol gewaschen, gepreßt, bei niederer Temperatur getrocknet und gepulvert. Die Ausbeute beträgt im Mittel 33 kg des Salzes mit 25 Proz. P_2O_5. Im Rückstande verbleiben demnach 90,750 kg P_2O_5 als tertiäres Kalksalz. Jede Operation gibt etwa 1000 kg Rückstand, aus dem die Phosphorsäure wieder gewonnen werden kann. Die Versuche, eine 40grädige Phosphorsäure zu esterifizieren, gaben nur eine Ausbeute von einem Zehntel des P_2O_5. Für eine Produktion von 15 kg Calciumglycerophosphat sind zwei Arbeitstage und 300 kg Kohlen erforderlich. *Natriumglycerophosphat* ist eine zähe Masse und findet sich im Handel in Form einer 50 bis 75 proz. Lösung, die farblos, gegen Lackmus alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral ist, durch Ammoniummolybdat nicht gefällt wird und mit Säuren nicht aufbraust. Man erhält es aus dem Kalksalz durch Umsetzung mit Soda und Eindampfen im Vakuum. Die 50 proz. Lösung des Salzes hat bei 15° C eine

Dichte von 1,32 oder 35° Bé; die 75 proz. Lösung eine Dichte von 1,38 oder 40° Bé. Das auf analoge Weise erhältliche *Kaliumsalz* ist dem Natriumsalz im Aussehen und Eigenschaften sehr ähnlich. Das *Magsiumsalz* ist ein weißes, kristallinisches Pulver. Darstellung, Löslichkeit und Reaktionen sind dem Calciumsalz analog. Das in goldgelben Flittern erhältliche *Ferrosalz* ist in Wasser von 60 bis 70° leicht löslich, in Alkohol unlöslich und zeigt die Reaktionen der Ferrosalze. Die Fabrikation desselben verlangt viel Aufmerksamkeit. 1,5 kg rohe Glycerophosphorsäure werden nach Zusatz von 10 kg Wasser mit Eisenspänen auf eine Temperatur, die nicht über 60° geht, erhitzt. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird die filtrierte, grünliche Flüssigkeit auf Glasplatten aufgestrichen und bei 50° getrocknet. Das *Ferrisalz* erhält man aus einer mit Eisenhydroxyd gesättigten Lösung von Glycerophosphorsäure durch Fällen mit Alkohol als weißes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver. Weiterhin folgt die Beschreibung der Glycerophosphate des Cocains, Phenylhydrazins, Pyridins und Chinolins, die von Adrian und Trillat[1]) näher studiert wurden. Ein besonderes Interesse von den organischen Salzen beansprucht indessen das *Chininsalz* der Glycerophosphorsäure, welches vielfach das Chininsulfat ersetzen wird. Nach der Theorie sind zwei Salze möglich: das neutrale Salz, $O.P\begin{cases}O.C_3H_7O_2\\OH.C_{20}H_{24}N_2O_2\\OH\end{cases}$, und das basische Salz, $O.P\begin{cases}OC_3H_7O_2\\OH.C_{20}H_{24}N_2O_2\\OH.C_{20}H_{24}N_2O_2\end{cases}$. Zur Darstellung neutralisiert man entweder eine titrierte Lösung von Glycerophosphorsäure mit der äquivalenten Menge des Chinins, oder man setzt das Calciumsalz der Säure mit einem Chininsalz um. Es bildet feine, weiße, farblose, bitter schmeckende, selbst in heißem Wasser wenig lösliche Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen 0,5 Tle. des Salzes; 100 Tle. 95 proz. Alkohol lösen bei 15° etwas mehr als 3 Tle. Das Produkt entspricht in seiner Zusammensetzung dem basischen Salz und kristallisiert mit 4 Mol. H_2O. Der Gehalt an Chinin ist höher, als der des neutralen Sulfates und nahezu gleich dem des offizinellen Sulfates. *Kb.*

G. Zuelzer. Über Darstellung von Lecithin und anderen Myelinsubstanzen aus Gehirn- und Eigelbextrakten[2]). — Verfasser hat aus dem Ätherextrakt des Gehirns mit Hilfe von Aceton

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 8, 158; JB. f. 1898, S. 973. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 255—266.

neben den bisher bekannten neue *Myelinsubstanzen* isoliert. Die Bearbeitung des Ätherextrakts des Gehirns wird durch Anwendung von Aceton sehr vereinfacht, weil von vornherein dadurch die Bestandteile des Extrakts fast quantitativ in eine cholesterinhaltige Ätheracetonlösung und einen cholesterinfreien Niederschlag getrennt werden. Bezüglich der weiteren Behandlung des Niederschlages muß auf das Original verwiesen werden. Aus den Resultaten der Untersuchung schließt Verfasser, daß in dem Acetonniederschlag des Gehirnätherextrakts neben Protagon noch *Lecithin* und zwei neue Myelinsubstanzen enthalten sind. Das Lecithin läßt sich auch aus dem Eigelb mittels Acetonfällung des Ätherextrakts sehr bequem darstellen. Der Acetonniederschlag enthält Lecithin und Palmitin, die durch Alkohol getrennt werden können. *Kb.*

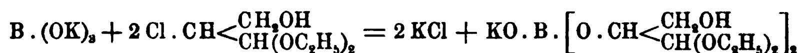
H. Copaux. Über die Nichtexistenz des vermeintlichen Borsäuremonoäthylesters [1]. — Beim Erhitzen von Bortrioxyd mit überschüssigem Alkohol auf 120° unter Druck erhält man nach Schiff [2]) Borsäuremonoäthylester, $BO_2C_2H_5$, in Form einer sirupartigen Flüssigkeit. Derselbe Ester entsteht auch beim Erhitzen von Bortrioxyd mit Borsäuretriäthylester. Infolge dieser Tatsache nimmt Schiff an, daß die Reaktion in zwei aufeinander folgenden Phasen verläuft, gemäß den Gleichungen: $B_2O_3 + 3\,C_2H_5OH = B(OC_2H_5)_3 + B(OH)_3$; $B(OC_2H_5)_3 + B_2O_3 = 3\,BO_2C_2H_5$. Verfasser, der die Versuche von Schiff ohne Erfolg wiederholt hat, kommt auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Resultat, daß die Schiffsche Auslegung über den Verlauf der Reaktion zwischen Bortrioxyd und Alkohol nicht zulässig ist. Um zu einer größeren Menge des Monoäthers zu gelangen, wurde im Autoklav 1 Tl. gröblich zerstoßenes Bortrioxyd mit 3 Tln. absolutem Alkohol drei Stunden auf 125° erhitzt. Die nach dem Abkühlen vom gebildeten Borsäurehydrat abgegossene Flüssigkeit wurde zunächst erhitzt zur Entfernung von Alkohol und einer kleinen Menge von Triäthylester, alsdann mit absolutem Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde der flüssige Rückstand im Vakuum unter Einleiten von trockener Luft auf 115° erhitzt. Der so erhaltene Körper ist eine farblose, sirupartige Flüssigkeit, die bei —70° nicht kristallisiert, nicht destillierbar ist, mit absolutem Alkohol in den Triäthylester übergeht und sich bei 180° in Triäthylester, sowie eine immer zäher

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 776—778; vergl. auch JB. f. 1898, S. 977. — [2]) JB. f. 1865, S. 462.

werdende Substanz zersetzt. Die analytischen Resultate stimmen annähernd auf den Monoäthylester. Der Auffassung dieses Körpers als Monoester widerspricht indessen einerseits das gänzliche Fehlen der Flüchtigkeit, andererseits das kryoskopische und ebullioskopische Verhalten. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl liefert der vermeintliche Monoester Boräthyl und bei der Einwirkung von Borfluorid den Difluoräthylborsäureester, $F_2.B.OC_2H_5$, neben reichlichen, öligen, unbestimmbaren Nebenprodukten, die aber zweifellos Bortrioxyd einschließen. Die beiden Reaktionen sind bereits von Frankland bezw. von Gasselin am Triäthylester konstatiert worden. Verfasser ist der Ansicht, daß in dem beschriebenen Körper wahrscheinlich eine Mischung polymolekularer Verbindungen, aber jedenfalls kein einfacher Ester der Borsäure vorliegt. *Kb.*

A. Wohl und C. Neuberg. Über saure Ester der Borsäure [1]). — Die Verfasser geben ein interessantes Verfahren an, um zu beständigen und gut charakterisierten Salzen der Glycerinborsäure zu gelangen. Zu diesem Zweck kocht man Oxychlorpropionacetal, $HO.CH_2.CHCl.CH(OC_2H_5)_2$, das aus Acroleinacetal, $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$, durch Anlagerung von unterchloriger Säure entsteht, mit Kaliumcarbonat in Gegenwart von Boraten. Durch Extrahieren mit Äther geht das Kaliumsalz der Glycerinborsäure in Lösung und hinterbleibt nach dem Verdampfen des Äthers als weiße Kristallmasse, die aus Wasser umkristallisiert werden kann:



$$B.(OK)_3 + 2\,Cl.CH{<}{}^{CH_2OH}_{CH(OC_2H_5)_2} = 2\,KCl + KO.B.\left[O.CH{<}{}^{CH_2OH}_{CH(OC_2H_5)_2}\right]_2$$

Die Verbindung, *Borsäure-di-oxypropionacetalester*, ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Amylalkohol schwer, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Benzol gar nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt über 320°. Die wässerige Lösung gibt im Gegensatze zur Borsäure mit Erdalkalien und Magnesiumsalzen keine Fällung, dagegen, analog den Boraten, mit den Salzen der Schwermetalle. Auf dieselbe Weise wurde auch der *Borsäurediglycerinester*, $[(CH_2.OH)_2.CH.O.]_2B.OK$, aus dem β-Bromhydrin, $CH_2OH.CH.Br.CH_2OH$, dargestellt. Letzteres entsteht durch Anlagerung von unterbromiger Säure, welche aus Bromkalk und Borsäure entwickelt wird, an Allylalkohol und bildet weiße Kristalle vom Schmelzp. 227 bis 230°. Weiterhin wurde auch noch β-Bromhydrin-α-äthyläther mit Borsäure und Kaliumcarbonat gekocht, aber die Menge des entstandenen, ätherlöslichen Kaliumsalzes reichte nicht zur quantitativen Analyse aus. Die

[1]) Ber. 32, 3488—3492.

primären Haloidderivate, wie Bromäthyl, Benzylchlorid, α-Chlorhydrin, sowie die einfachen, sekundären Haloidverbindungen, wie Isopropylchlorid und -bromid, vermögen indessen keine ätherlöslichen, borhaltigen Kaliumsalze zu bilden. Die erwähnten Salze der sauren Borsäureester sind im Gegensatze zu den neutralen Estern der Borsäure, welche bei der Einwirkung von Bortrichlorid auf Alkohole oder von Boraten auf Alkylhaloide entstehen, gegen Wasser sehr beständig. *Kb.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

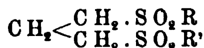
A. Brjuchonenko. Über die Identität der vier Valenzen des Schwefels in den Sulfinen [1]). — Über diese Arbeit wurde bereits im vorigen Jahre [2]) nach anderer Quelle berichtet. *Lj.*

W. Autenrieth und K. Wolff. Zur Kenntnis des Trimethylenmercaptans und der Trimethylendisulfone [3]). — *Trimethylenmercaptan*, $HS.CH_2.CH_2.CH_2.SH$, erhält man durch Umsetzung von Trimethylenbromid mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung. Wasserhelles, widerlich riechendes Öl, Siedep. 169 bis 170°. *Bleisalz*, $C_3H_6S_2Pb$, ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Bei der Oxydation des Mercaptans mit Jod in Alkali entsteht ein flockiger Niederschlag, der viel Schwefel und anscheinend Polymerisationsprodukte des *Monosulfids*, $CH_2:(CH_2)_2:S$, aber nur wenig *Trimethylendisulfid*, $CH_2:(CH_2)_2:S_2$, enthält. Letzteres entsteht auch in guter Ausbeute bei Einwirkung von Brom auf das Trimethylenmercaptan in Chloroformlösung. Das weiße, mikrokristallinische Pulver schmilzt bei 75°, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Chloroform und Benzol. Verfasser vermutet, daß dem Disulfid die doppelte Molekulargröße zukommt, daß es also als *Ditrimethylentetrasulfid*, $CH_2:(CH_2.S.S.CH_2)_2:CH_2$, aufzufassen sei. — Ester des Trimethylenmercaptans bilden sich durch Zusammenschmelzen mit Säureanhydriden und etwas Chlorzink oder durch Behandlung mit Säurechloriden und verdünntem Alkali; Äther durch Einwirkung von Jodalkylen auf die alkoholische Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat. Durch Permanganat und 10proz. Schwefelsäure werden diese Verbindungen glatt zu Disulfonen oxydiert. — *Dibenzoyltrimethylenmercaptan*, $CH_2(CH_2.S.COC_6H_5)_2$,

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 142—148. — [2]) Ber. 31, 3176—3182; JB. f. 1898, S. 981. — [3]) Ber. 32, 1368—1375.

farbloses Öl. *Phtalsäuredithiotrimethylenester*, $C_6H_4(CO.S.CH_2)_2 CH_2$. Glänzende Prismen vom Schmelzp. 150 bis 151°. Die *Dimethyl-*, *Diäthyl-* und *Dibenzoyläther* des *Trimethylenmercaptans* sind Öle, welche unter 8 bis 9 mm bei 218 bis 221° nahezu unzersetzbar sind; letzteres, $CH_2(CH_2.S.CH_2.C_6H_5)_2$, besitzt einen aromatischen Geruch. *Trimethylendimethylsulfon*, $CH_2(CH_2.SO_2.CH_3)_2$. Nadeln vom Schmelzp. 155°. *Trimethylendiäthylsulfon*, Blättchen vom Schmelzp. 184°. *Trimethylendibenzylsulfon*, Blättchen vom Schmelzp. 189°. Die Trimethylendisulfone



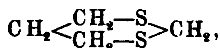
werden durch Erhitzen mit Alkali nicht verseift. Durch dieses Verhalten unterscheiden sie sich wesentlich von ihren niedrigeren Homologen, den *Äthylendisulfonen* vom Typus,





L. H.

W. Autenrieth und K. Wolff. Über cyklische Disulfide und Disulfone [1]). — Die Verfasser bringen zuerst eine Übersicht über die Verbindungen, welche außer Kohlenstoff noch Schwefel im Ring enthalten. Es wurde versucht, Stoffe mit *sechs-* und noch mehrgliedrigen schwefelhaltigen Ringen darzustellen. Mit Hilfe des Trimethylenmercaptans (siehe vorstehendes Referat) kann man leicht zu sechs-, sieben- und achtgliedrigen, schwefelhaltigen cyklischen Verbindungen gelangen. Dieses Mercaptan kondensiert sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren leicht, wenn man in das Gemisch einige Minuten trockenen Chlorwasserstoff einleitet. Die fast immer in guter Ausbeute entstehenden Mercaptale und Mercaptole sind meist farblose, nicht unangenehm riechende Flüssigkeiten, die im luftverdünnten Raume unzersetzt destillieren. Die cyklischen Disulfone sind geruchlose, gut kristallisierende Stoffe von großer Beständigkeit. *Tetramethylen-1,3-disulfid*,



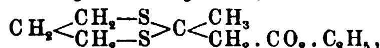
ist schwer darzustellen, wegen der Neigung des Formaldehyds, polymere Produkte zu bilden. Das aus Trimethylenmercaptan, 40 proz. Formaldehyd und alkoholischer Salzsäure erhaltene ölige Produkt wurde daher mit Permanganat zum *Tetramethylen-1,3-disulfon*,



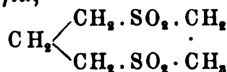
---

[1]) Ber. 32, 1375—1390.

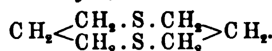
oxydiert. Nadeln, die sich bei 300° schwarz färben, bei höherer Temperatur unter Zersetzung schmelzen. — *2,2-Dibromtetramethylen-1,3-disulfon*, $CH_2:(CH_2.SO_2)_2:CBr_2$, erhält man durch Zugabe von Bromwasser zum Disulfon. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 288°. — *2-Methyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_5H_{10}S_2$, entsteht aus reinem Acetaldehyd und Trimethylenmercaptan. Farbloses Öl vom Siedep. 79 bis 80° bei 8 bis 10 mm. — *2-Methyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_5H_{10}S_2O_4$. Lange Nadeln vom Schmelzp. 261 bis 262°, wird von Alkalien verseift, läßt sich durch 12stündiges Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat benzylieren. *2,2-Methylbenzyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{12}H_{16}S_2O_4$. Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 185°. — *2-Äthyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$. Kristalle vom Schmelzp. 209°. — *2-Phenyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_{10}H_{12}S_2$. Glänzende Blättchen, Schmelzp. 70 bis 71°. — *2-Phenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{10}H_{12}S_2O_4$. Nadeln vom Schmelzp. 264 bis 265°. — *2-Brom-2-phenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{10}H_{11}S_2BrO_4$. Nadeln vom Schmelzp. 233°. — *Trimethylenmercaptole. 2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-disulfid*, $C_6H_{12}S_2$, aus Trimethylenmercaptan und Aceton. Aromatisch riechendes Öl vom Siedep. 79 bis 81° bei 8 bis 10 mm. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht *2,2-Dimethyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$. Prismen vom Schmelzp. 246°. *2,2-Methylpropyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_8H_{16}S_2O_4$. Prismen vom Schmelzp. 202 bis 204°. *2,2-Methylphenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{11}H_{14}S_2O_4$. Prismen vom Schmelzp. 260°. *2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-disulfid* aus Benzophenon. Glänzende Blättchen, Schmelzp. 110°. *2,2-Diphenyltetramethylen-1,3-disulfon*, $C_{16}H_{16}S_2O_4$. Prismen, Schmelzp. 256 bis 257°. — *Acetessigester* in seiner Ketoform kondensiert sich mit Trimethylenmercaptan unter Bildung eines sulfidartig riechenden, öligen Mercaptols, das mit Permanganat den *Tetramethylen-1,3-disulfon-2-methyl-2-essigsäureäthylester*,



gibt. Nadeln vom Schmelzp. 157°. — Trimethylenmercaptannatrium liefert mit Äthylenbromid und Trimethylenbromid das *Pentamethylen-1,4-disulfid*,



und *Hexamethylen-1,5-disulfid*,



Öle, welche sich mit Permanganat und Schwefelsäure zu den zugehörigen Disulfonen oxydieren lassen. *Pentamethylen-1,4-disulfon*, $C_6H_{10}S_2O_4$. Prismen vom Schmelzp. 282°, wird von siedender Kalilauge verseift. *Hexamethylen-1,5-disulfon*, $C_6H_{12}S_2O_4$. Prismen vom Schmelzp. 258 bis 259°, wird von Alkalien in der Siedehitze gespalten. — Die Kondensation mit Mercaptanen kann zum Nachweis von CO-Gruppen dienen und zur Entscheidung, ob eine Verbindung in der Keto- oder Enolform vorliegt. *L. H.*

Fr. Rosé u. Co. in Aschaffenburg-Damm. Verfahren zur Darstellung geschwefelter Kohlenwasserstoffe aus Vasogen. [D. R.-P. Nr. 101 807] [1]). — Ein den Produkten des Patentes Nr. 38416 [2]) ähnliches, mehr als 10 Proz. Schwefel enthaltendes Präparat wird durch Schwefeln von aus teilweise oxydiertem Vaselin gewonnenem Vasogen erhalten. Die neue Schwefelverbindung des Vaselins, *Vasothion*, soll für sich oder als Grundlage für Salben oder in Emulsion mit anderen Arzneikörpern bei der Behandlung hartnäckiger Ausschläge, nässender Flechte und Ekzeme Verwendung finden. *Sd.*

Ernest Harold Bagnall. Methantrisulfonsäure [3]) — Wenn rauchende Schwefelsäure auf Acetanilid einwirkt, so entsteht neben Methantrisulfonsäure *Anilindisulfonsäure*, $C_6H_3(HSO_3)_2 . NH_2$. Das *Tribromid* schmilzt bei 137°. — Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Propionanilid bei 110° entsteht Anilindisulfonsäure und in geringer Menge Methantrisulfonsäure. *Methantrisulfonsäure* kristallisiert in farblosen Nadeln, wahrscheinlich von der Formel $CH(HSO_3)_3 + 4H_2O$, vom Schmelzp. 150 bis 153°. Mit Anilin bildet die Säure das *Salz*, $CH(HSO_3)_3 . (C_6H_5NH_2)_3$. *L. H.*

Elmer P. Kohler. Aliphatische Sulfosäuren. III. 1-Bromäthylensulfonsäure [4]). — Eine wässerige Lösung der Säure erhält man beim Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Diese Lösung nimmt beim Kochen Wasser auf, unter Bildung von 1,2-Bromoxyäthansulfonsäure. *Natriumsalz*, $C_2H_2BrSO_3Na$, bildet lange Nadeln. *Baryumsalz*, $C_2H_2BrSO_3Ba$. Die langen Nadeln geben an der Luft Wasser ab. *1-Bromäthylensulfochlorid*, $C_2H_2BrSO_2Cl$, entsteht beim Kochen des in Chloroform suspendierten Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid als ölige Flüssigkeit, die bei —20° nicht erstarrt und nicht destillierbar ist. Die Oxydation der Säure führte zu Kohlendioxyd, Schwefelsäure und Bromwasserstoff, Reduktion

---

[1]) Patentbl. 20, 189. — [2]) Daselbst 8, 121. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 278—286; vergl. JB. f. 1898, S. 986. — [4]) Amer. Chem. J. 21, 349—370; vergl. JB. f. 1898, S. 986.

zu Äthylensulfonsäure. Beim Kochen der alkalischen Lösung des Kaliumsalzes mit Quecksilberchlorid entsteht das *Kaliumsalz der Chloräthylensulfonsäure*, $C_2H_2ClSO_3K$. Die ursprüngliche Säure wird durch Halogen und unterchlorige Säure oxydiert. Die Säure addiert bei 120° in drei Stunden quantitativ Wasser unter Bildung von *1,2-Bromoxyäthansulfosäure*, $OH.CH_2.CHBr.SO_3H$. Die Säure selbst konnte nicht kristallisiert werden. *Natriumsalz*, $C_2H_4BrSO_4Na + 1^1/_2 H_2O$, bildet konische Aggregate, *Kaliumsalz* glänzende Prismen. Erhitzt man es zum konstanten Gewicht auf 225°, so fällt Alkohol aus der wässerigen Lösung des Rückstandes das *Kaliumsalz* der *Dibromdiisäthionsäure*. Erhitzt man das Kaliumsalz der Bromoxäthansulfonsäure mit Acetanhydrid, so erhält man das Salz der *1,2-Bromacetoxyäthansulfosäure*, $C_4H_6BrSO_4K$. Kleine Nadeln, löslich in Wasser. Läßt man auf das Kaliumsalz Phosphorpentachlorid einwirken und gießt das Produkt in Wasser, so erhält man eine dicke Flüssigkeit, wahrscheinlich das Sulfolacton.





Mit Wasser bildet sie Bromoxyäthansulfosäure. Das Kaliumsalz gibt mit Phosphorpentachlorid *Chlorbromäthansulfochlorid*, $C_2H_3ClBrSO_2Cl$, eine ölige Flüssigkeit. Mit Wasser liefert es *Chlorbromäthansulfonsäure*, deren *Natriumsalz*, $C_2H_3ClBrSO_3Na$, isoliert wurde. Bromoxyäthansulfonsäure wird durch Natriumamalgam zu *Oxyäthansulfonsäure* reduziert. Kaliumpermanganat zerstört die Säure vollständig, Salpetersäure liefert Oxalsäure, Silberoxyd Glycolsäure, Baryummanganat Bromsulfoessigsäure. *1,2-Dibromäthansulfonsäure*, $C_2H_3Br_2SO_3H$. Das *Kaliumsalz* bildet glänzende Prismen. Beim Kochen mit Zinkstaub entsteht Äthylensulfosäure. Kaliumcarbonat, -acetat, Silberoxyd und Wasser ersetzen das Brom in der 2-Stellung durch Hydroxyl; Kalium- oder Baryumhydroxyd greifen nur das Bromatom in der 1-Stellung an. — Beim Lösen der Salze der Bromäthylensulfonsäure in Schwefelsäure entstehen verschiedene Sulfosäuren. *Bromäthionsäure. Baryumsalz*, $C_2H_3O_6BrO_2Ba$, bildet farblose, wasserlösliche Platten. *Baryumsalz*, $C_2H_2O_{16}BrSO_3Ba.ba.2H_2O$, beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 125° und Neutralisieren mit Baryumcarbonat. Beim Kochen mit Wasser gibt dieses Baryumsalz das Salz der *Bromaldehyddisulfonsäure*, $C_2HO_7BrS_2Ba.2H_2O$. Beim Erwärmen mit Baryumhydroxyd spaltet letzteres leicht die Aldehydgruppe als Baryumformiat ab und gibt das wasserlösliche Salz der *Brommethandisulfosäure*, $CHBrS_2O_6Ba$. *L. H.*

Säuren. Allgemeines.

P. Walden. Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. IV. Mitteilung[1]. — Verfasser hat früher gezeigt, daß l-Chlorbernsteinsäure durch Silberoxyd in l-Äpfelsäure übergeführt wird, dagegen durch Kalihydrat, Barythydrat und Ammoniak in d-Äpfelsäure, so daß also eine *Umkehrung der Drehungsrichtung* stattfindet. Bei der Ausdehnung dieser Untersuchung auf andere Basen hat sich nun ergeben, daß sich wie Silberoxyd verhalten Quecksilberoxydul und -oxyd, Palladiumoxydul, Thalliumhydroxyl sowie auch das Wasser; wie Kalihydrat die Hydroxyde von Na, Li, Rb, Cd, Pb, Sn(oxydul) und Kupferoxyd. Thalliumoxyd gibt inaktive Äpfelsäure. Zu den Versuchen diente teils Chlor-, teils Bromäpfelsäure. Bleihydroxyd wirkte auf beide in gleichem Sinne. Die erhaltene Äpfelsäure erreichte nur beim Silberoxyd und Kalihydrat das Maximum der Drehung (unter Zusatz von Uranylnitrat und Alkali), $[\alpha]_D = \pm$ etwa 460°, in anderen Fällen betrug sie viel weniger, bei LiOH nur + 100°. Man kann dies dadurch erklären, daß auch gewisse Mengen inaktiver Säure bezw. der entgegengesetzt drehenden entstanden waren. Bei gleichzeitiger Einwirkung *mehrerer* Basen läßt sich der optische Charakter der entstehenden Äpfelsäure nicht vorausbestimmen, weil der optische Effekt der angewandten Hydroxylierungsmittel nicht die algebraische Summe der Wirkungen der einzelnen Basen ist. Weitere Versuche ergaben, daß weder l- noch i-Äpfelsäure durch Kalihydrat in ihrem Drehungsvermögen verändert wird; die Möglichkeit einer nachträglichen Umwandlung der zuerst normal gebildeten Äpfelsäure war damit ausgeschlossen. Ferner wurde aus i-Brombernsteinsäure durch ein Gemenge von Kali und Thalliumhydroxydul oder Ammoniak und Silberoxyd nur i-Äpfelsäure erhalten, ebenso auch aus i-Chlorbernsteinsäure durch eine Lösung von Kalihydrat in aktivem Amylalkohol. Sodann wird noch hervorgehoben, daß die angeführten Wirkungen der einzelnen Basen für beide optischen Antipoden gelten. So führt z. B. Kalihydrat sowohl l-Halogensäure in d-Oxysäure, als d-Halogensäure in l-Oxysäure über. Die versuchte Erklärung des verschiedenen Verhaltens der einzelnen Basen, zu der das Atom- und Molekularvolumen, die Valenz und Stellung im periodischen System, die Verschiedenheit der Reaktionen (ob Ionenreaktion oder nicht)

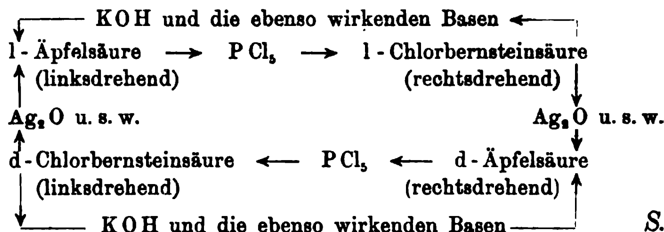
---

[1] Ber. 32, 1833—1855; vergl. JB. f. 1897, S. 1252.

herangezogen werden, konnte, wie Verfasser zugibt, nicht gefunden werden. *S.*

P. Walden. Über die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden. V. Mitteilung[1]. — Verfasser hat früher folgende Tatsachen konstatiert. 1. Die gewöhnliche l-Äpfelsäure und ihre Ester geben mit Phosphorpentachlorid bezw. -bromid rechtsdrehende (bisher als d- bezeichnete) Chlor- und Brombernsteinsäuren bezw. Ester. 2. Dieselbe l-Äpfelsäure wird aus dem gewöhnlichen l-Asparagin und l-Asparaginsäure durch Salpetersäure gewonnen. 3. Dieses l-Asparagin (l-Asparaginsäure) liefern bei der Einwirkung von NO und Cl oder Brom linksdrehende (l-) Chlor- bezw. Brombernsteinsäure. 4. Bei der Rückverwandlung der optisch aktiven Halogenbernsteinsäuren in Äpfelsäure durch Basen liefern die Oxyde bezw. Hydroxyde von H, Ag, Hg, Tl, Pd Äpfelsäure von demselben Drehungssinne, die Oxyde oder Hydroxyde von K, Na, Li, Rb, Ba, Cd, Pb, Sn, Cu Äpfelsäure von entgegengesetzter Drehung. Durch Kombination dieser Reaktionen ist ein *optischer Kreisprozeß* möglich. Für die *Bezeichnung der Drehung* eines Stoffes ergeben sich zwei Methoden. 1. Entweder wird durch das Vorzeichen die wirkliche Drehung bezeichnet, so ist es bisher (auch in dem vorangehenden Artikel) geschehen. Dann müssen alle Reaktionen, durch die der Sinn der Drehung geändert wird, als *abnorm* oder als *optische Inversion* bezeichnet werden; es sind dies: die Einwirkung von PCl_5 und PBr_5, die Einwirkung von salpetriger Säure und von Nitrosylchlorid auf d-Asparaginsäure, die Einwirkung von KOH und den analog wirkenden Basen auf die Halogenbernsteinsäure. 2. Oder man bezeichnet alle aus der l-Äpfelsäure [so bleibt die gewöhnliche genannt, obwohl sie im reinen Zustande rechts dreht] direkt erhaltenen Derivate, unabhängig von ihrer Drehung, mit l-; alle Reaktionen, welche aus solchen Derivaten l-Äpfelsäure regenerieren, werden als normale aufgefaßt, die entgegengesetzten als anormale. Der Verfasser entscheidet sich für die *zweite* Bezeichnungsweise, weil hiernach nur die Einwirkung des Silberoxyds und der Analoga auf Halogenbernsteinsäure und die von NOCl und salpetriger Säure auf die Asparaginsäure als anormale Reaktionen erscheinen, und noch aus anderen Gründen. Der vorerwähnte Kreisprozeß würde sich nach der zweiten Bezeichnungsweise, für die es viele Analoga gibt (z. B. die linksdrehende d-Fructose, das linksdrehende Oxim, Phenylhydrazon der d-Glucose), folgendermaßen gestalten:

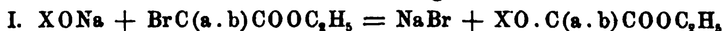
[1] Ber. 32, 1855—1864; vergl. das vorhergehende Referat.



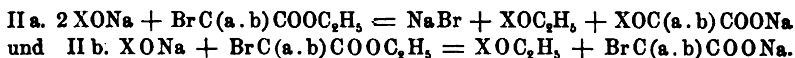
S.

P. Walden. Über die Spaltung racemischer Verbindungen in ihre aktiven Bestandteile [1]). — Verfasser berichtet, veranlaßt durch die Mitteilung von Marckwald und Alex. McKenzie [2]) über denselben Gegenstand, über Versuche, die er vor längerer Zeit nach einem ähnlichen Prinzip angestellt hat. Die betreffenden racemischen Verbindungen, *α-Brompropionsäurebromid* und *methylbernsteinsaures Silber*, wurden mit einem aktiven, zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Lösungsmittel, nämlich l-Amylalkohol bezw. aktivem Amyljodid in Reaktion gesetzt. In beiden Fällen wurden Produkte von anderem Drehungsbetrage erhalten, als bei der vollständig (durch einen Überschuß der aktiven Amylverbindung) durchgeführten Reaktion, nämlich im ersten Falle ein Ester, der im 100 mm-Rohr $\alpha_D = +3{,}20^0$ ergab, während der mit Überschuß an Amylalkohol erhaltene Ester $\alpha_D = 2{,}99$ besaß; im zweiten Falle ein Ester von der Drehung $\alpha_D = +1{,}50^0$, bei Vollendung der Reaktion ein Ester von der Drehung $\alpha_D = +3{,}50^0$ (beide im 100 mm-Rohr). Eine praktische Bedeutung scheint das Verfahren nicht zu besitzen. *S.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXVI. Natriummethylat und α-Bromfettsäureäthylester [3]). — Der *normale* Verlauf der Reaktion zwischen einem *Natriumalkylat* und *Bromfettsäureester* wird durch die Gleichung:

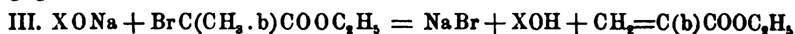

I. $XONa + BrC(a.b)COOC_2H_5 = NaBr + XO.C(a.b)COOC_2H_5$

dargestellt, in der a und b die an das α-Kohlenstoffatom gebundenen Radikale bezeichnen. Daneben war eine *verseifende* Wirkung zu berücksichtigen gemäß



IIa. $2\,XONa + BrC(a.b)COOC_2H_5 = NaBr + XOC_2H_5 + XOC(a.b)COONa$
und IIb. $XONa + BrC(a.b)COOC_2H_5 = XOC_2H_5 + BrC(a.b)COONa$.

Falls sich der Verkettung nach Reaktion I Schwierigkeiten entgegenstellten, konnte ferner die *Ausweichreaktion*:


III. $XONa + BrC(CH_3.b)COOC_2H_5 = NaBr + XOH + CH_2{=}C(b)COOC_2H_5$

[1]) Ber. 32, 2703—2706. — [2]) Ber. 32, 2130. — [3]) Ber. 32, 1748—1755.

eintreten, d. h. es waren ungesättigte Ester oder deren nach der Gleichung:

IV. $2\,CH_2{=}C(a)COOC_2H_5 = C_2H_5O{-}CO{-}C(a){-}CH_2$

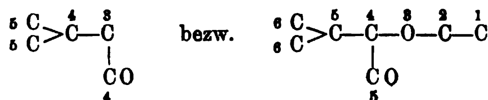
$CH_2{-}C(a){-}COOC_2H_5$

gebildete Additionsprodukte und Polymere zu erwarten. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte bestand in der Bestimmung des an Natrium gebundenen Broms und des eventuell unangegriffenen Alkylats, ferner der möglichst quantitativ durchgeführten Rektifikation des Rohesters und der Darstellung ihrer Resultate in *Fraktionskurven*[1]). Die Natriumalkylate kamen meistens in Ligroin suspendiert, seltener in den betreffenden Alkoholen gelöst, zur Anwendung. Bei Vorversuchen, die durch Schütteln verschiedener Natriumalkylate mit α-Brompropionsäureester und Ligroin angestellt wurden, zeigte sich die Versuchstemperatur (0° oder 25°) sowie die Dauer des Schüttelns (15 bis 60 Minuten) von geringem Einfluß. Für die Bestimmung des umgesetzten Broms, des unangegriffenen Alkylats und der Mengen des nach IIa und IIb (s. oben) verseiften Esters wurden die Mischungen jedesmal eine Stunde in Ligroinsuspension am Kühler gekocht; für die Gewinnung und Untersuchung des Rohesters wurden die Reaktionsgemische in größerer Menge angesetzt und bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht, was bei α-Bromessigsäure etwa 20 Minuten, bei den höheren Homologen stets längere Zeit, bis zu 60 Minuten beim Bromisovaleriansäureester erforderte. Die in dieser Weise mit Natriummethylat und den Estern der α-Bromessigsäure, -propionsäure, -buttersäure, -isobuttersäure und -isovaleriansäure angestellten Versuche ergaben, daß die Reaktion hauptsächlich (80 bis 89 Proz.) normal, d. h. unter Bildung der *Methoxyfettsäureester* (Reaktionsverlauf I) verläuft. Daneben findet Verseifung nach IIa statt (10 bis 18 Proz.). Ungesättigte Ester oder deren Polymere (III und IV) wurden nicht beobachtet. *S.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXVII. Natriumäthylat und Bromfettsäureester[2]). — In Ligroinsuspension verläuft die Reaktion fast genau wie bei Natriummethylat (vergl. den vorigen Artikel). Der α-Bromisovaleriansäureester bleibt in der Verkettungszahl etwas zurück und zeigt die relativ größte Menge an Verseifungsprodukt. Beides war auch schon beim Natriummethylat (s. oben) beobachtet worden. Der Verfasser führt diese Abweichung darauf zurück, daß in beiden Fällen bei der Bindung

[1]) Vergl. JB. f. 1896, S. 709 ff. — [2]) Ber. 32, 1755—1761.

der Kohlenstoffatome die als „kollidierend“ erkannten „kritischen Positionen“ 1,5 bezw. 1,6 auftreten[1]:



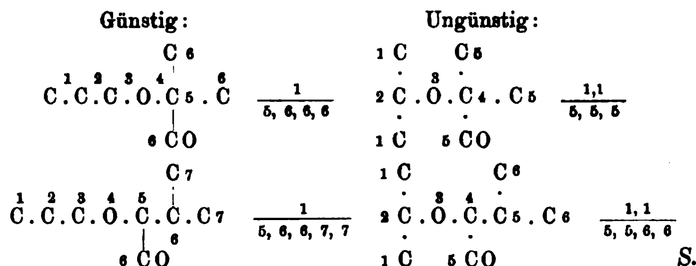
In alkoholischer Lösung (Bromessigsäureester wurde hier nicht verwendet) geht die Umsetzung weiter (94 bis 95 Proz.) als in Ligroin (73 bis 92 Proz.); während aber Brompropion- und Brombuttersäureester nur je *ein* Produkt (Äthylmilchsäureester bezw. Äthoxybuttersäureester) liefern, ergibt α-Bromisovaleriansäureester *zwei* Körper: *Dimethacrylsäureester*, $(CH_3)_2C{=}CH{-}COOC_2H_5$, und *α-Äthoxyisovalerianester*, $(CH_3)_2CH{-}CH(OC_2H_5){-}COOC_2H_5$). Die Bildung des ungesättigten Esters tritt bei niederer Temperatur zurück. Der Äthoxyester geht bei häufiger Destillation unter Alkoholabspaltung in den Dimethylacrylsäureester über. Die Umsetzung von Natriumäthylat mit α-Brombuttersäureester verläuft, wie Versuche im Vakuum ergaben, ursprünglich normal, aber die höhere Temperatur der alkoholischen Lösung veranlaßt den Zerfall des normalen Verkettungsproduktes (*Äthoxyisobuttersäureester*) in Alkohol und *Methacrylsäureester*, der sich wieder zu einer gallertartigen Masse polymerisiert. *S.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXVIII. Natriumpropylat, sowie -isopropylat und α-Bromfettsäureester[2]. — Die Umsetzung des frisch bereiteten, wie gewöhnlich im Vakuum bis zum konstanten, theoretisch berechneten Gewicht erhitzten Natriumnormalpropylats mit den α-Bromfettsäureestern verläuft in Ligroin stürmischer als mit dem Methylat und Äthylat, geht aber nicht ganz so weit (70 bis 72 Proz.). Das *Natriumisopropylat* (das nach de Forcrand Kristallalkohol bindet, der sich durch Erhitzen nicht leicht entfernen läßt) erleidet beim Erhitzen im Vakuum eine Spaltung, wahrscheinlich in Natriumhydroxyd und Propylen und kann deshalb nicht trocken dargestellt werden. Deshalb wurde das Natrium direkt in eine Mischung von Isopropylalkohol (äquivalente Menge) und Ligroin eingetragen und das Produkt mit den Bromfettsäureestern umgesetzt. Die Umsetzungswerte sind fast dieselben wie beim Normalpropylat, die Produkte aber ganz andere. Nur mit Brompropionsäureester verläuft die Reaktion normal, beim Isobuttersäure- und in geringerem Grade auch beim Isovaleriansäureester treten dagegen Polymeth-

---

[1]) Vergl. JB. f. 1895, S. 1150. — [2]) Ber. 32, 1761—1766.

acrylsäureester auf. Dieser prägnante Unterschied wird durch folgende Bilder charakterisiert, die den Einfluß der *Verzweigung* erkennen lassen:



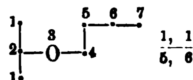
S.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XXXIX. Die Natriumverbindungen der isomeren Butylalkohole und α-Bromfettsäureester[1]. — Das *normale primäre Natriumbutylat*, $NaOCH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, wird durch Auflösen von Natrium im überschüssigen Alkohol und Trocknen bei 200° im Vakuum annähernd von theoretischer Zusammensetzung erhalten. Die Umsetzung desselben in Ligroin mit α-Brompropion-, -isobutter- und -isovaleriansäureester verläuft zu 78,2 bis 89,8 Proz. Mit dem Isobuttersäureester tritt Polymerisation, also reichliche Bildung von Methacrylester ein (erster Fall bei einem normalen primären Alkylat in Ligroinsuspension), in geringem Grade auch beim Bromisovaleriansäureester. *Sekundär-normales Natriumbutylat*, $CH_3.CH(ONa)CH_2-CH_3$, in gewohnter Weise bereitet, zersetzt sich bei 180° nicht, ist aber stark braun gefärbt. Mit α-Brompropion- und -isobuttersäureester erfolgt die Umsetzung in Ligroin zu 73,24 bis 91,3 Proz. Das mit 1 Mol. (nicht das mit 2 Mol.) Isobuttersäureester erhaltene Reaktionsprodukt konnte wegen eintretender Polymerisation nicht rektifiziert werden. *Natriumisobutylat*, $(CH_3)_2CH-CH_2ONa$, wurde durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols im Vakuum bei 140° weiß erhalten, färbt sich aber an der Luft bald braun. Die Umsetzung mit den Bromfettsäureestern in Ligroin beträgt 81,0 bis 88,64 Proz. Mit α-Bromisobuttersäureester, in geringerem Grade auch mit α-Bromisovaleriansäureester, treten Polymerisationsprodukte auf. *Natriumtertiärbutylat*, $(CH_3)_3C-ONa$, kann ebenfalls bei 200° im Vakuum vom überschüssigen Alkohol befreit werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Bei der Umsetzung mit den bromierten Estern in Ligroin, die sich auf 60,34 bis 83,41 Proz. erstreckt, tritt mit α-Bromiso-

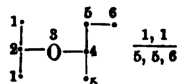
[1]) Ber. 32, 1940—1947.

buttersäureester Polymerisation des Rohesters auf. Nach dem Verlauf der Fraktionskurven für die Umsetzung der vier Butylate mit α-Brompropionsäureestern scheint es, daß bei diesen Kohlenstoff-Sauerstoffketten mehr die Besetzung der Position 5 als die von 6 durch Kohlenstoff den Ausschlag gibt.

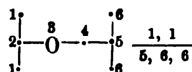
Normalbutyl:



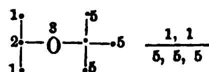
Sekundärbutyl:



Isobutyl:



Tertiärbutyl:



S.

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XL. α-Bromfettsäureester und die Natriumverbindungen des Isoamyl-, Octyl- und Isocaprylalkohols [1]. — *Natriumisoamylat*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2.ONa$, wird durch Erhitzen im Vakuum auf 200° rein erhalten. An der Luft färbt es sich braun. Beim Kochen mit den Bromfettsäureestern in Ligroin bis zur Neutralität tritt die Umsetzung zu 73,2 bis 88,49 Proz. ein. Beim Lösen des Reaktionsproduktes mit Bromisobuttersäureester in Wasser oder beim Versuch der Destillation des Rohesters trat wieder Polymerisation ein. *Normalprimäres Natriumoctylat*, $CH_3(CH_2)_7ONa$, aus dem bei 193° siedenden Alkohol rein darzustellen, ist schwierig, da der überschüssige Alkohol selbst bei 260° im Vakuum sehr schwer weggeht. Der Rückstand war wachsartig. Die Umsetzung mit Brompropion- und -isobuttersäureestern in Ligroin verläuft langsam und sehr unvollständig (20,77 bis 25,38 Proz.). Das Rohöl aus letzterem zersetzt sich bei 190°. Sehr viel vollständiger (68 bis 87 Proz.) ist die Umsetzung mit in Ligroinlösung (Siedep. 100 bis 110°) dargestelltem Alkylat. Beim α-Bromisobuttersäureester trat starke Polymerisierung auf. *Sekundärnormales Natriumoctylat (Natriumcaprylat)*, $CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)ONa$, ließ sich nicht rein gewinnen und scheint das Natriumsalz einer organischen Säure zu enthalten. Die Umsetzung in Ligroin mit Brompropionsäureester (65,4 Proz.) und α-Bromisobuttersäureester (Umsetzung 63,2 Proz.) ergab bei letzterem ein stark polymerisiertes Produkt. In Ligroinsuspension (Siedep. 110°) setzt sich Isooctylalkohol mit Natrium so träge um, daß die Darstellung des Alkylates auf diesem Wege

[1]) Ber. 32, 1948—1953.

unmöglich ist (charakteristischer Unterschied vom normalen Octylalkohol). *S.*

C. A. Bischoff. Studien über Verkettungen. XLI. Charakteristik der gesättigten einwertigen Alkohole gegenüber den α-Bromfettsäureäthylestern [1]). — Die Resultate der in den fünf vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Versuche werden zusammengestellt und einer theoretischen Erörterung unterzogen. In praktischer Hinsicht haben sie ergeben, daß auf dem eingeschlagenen Wege die *Alkyläther des Milchsäureesters* alle darstellbar sind, ferner die des *α-Oxybuttersäureesters* mit Methyl, Äthyl, Normalpropyl und Isoamyl, die des *α-Oxyisobuttersäureesters* mit Methyl, Äthyl, Propyl, endlich die des *α-Oxyisovaleriansäureesters* mit Methyl, Äthyl, Propyl und Isoamyl. Verfasser hat sodann untersucht, welche Rolle der Bau der organischen Verbindungen bei den Volumenänderungen spielt, die die meisten aus zwei Stoffen erzeugten Mischungen aufweisen. Nach der dynamischen Hypothese sollten Reaktionen um so leichter erfolgen, je näher die reagierenden Atome einander treten können. Bei Flüssigkeiten, die nicht aufeinander reagieren, sollte um so größere Kontraktion stattfinden, je günstiger die Bauverhältnisse der Ketten zu gegenseitigem Anschmiegen sind, eine Volumenvergrößerung im entgegengesetzten Fall. Verfasser fand diese Vorstellung im allgemeinen bestätigt an Mischungen der für die vorigen Versuchsreihen angewendeten Alkohole mit den α-Bromfettsäureestern. Eine *Volumenverminderung* zeigen nur Methyl- und Äthylalkohol (sowie n-Propylalkohol bei der Mischung mit α-Brombuttersäureester); sie beträgt z. B. für 1 g-Mol. Methylalkohol und 1 g-Mol. Brompropionsäureester bei 25° 0,40 ccm. Alle folgenden Alkohole zeigen mit den Bromfettsäureestern *Volumenzunahme*, und zwar steigend mit der Länge der Kette der Alkohole und ihrer Verzweigung (das Maximum von 1,153 ccm bei 25° zeigte eine grammmolekulare Mischung von Isooctylalkohol und α-Bromisobuttersäureester). Auch hieran werden noch weitere Erörterungen geknüpft, die sich auszüglich nicht wiedergeben lassen. *S.*

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Verbindungen einiger organischer Säuren mit Schwefelsäuren [2]). — Verschiedene *organische Säuren*, die sich in gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen lösen, scheiden beim Abkühlen, eventuell durch eine Mischung aus Salz und Eis, bestimmte *Verbindungen mit Schwefelsäure* aus. Durch Wasser werden dieselben zersetzt.

---

[1]) Ber. 32, 1953—1960. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 211—214.

Bernsteinsäure wird in $2^1/_2$ Tln. Schwefelsäure im Wasserbade gelöst. Die Verbindung $C_4H_6O_4 + H_2SO_4$ bildet schöne, durchsichtige Kristalle, bisweilen feine Nadeln. *Fumarsäure* wird ebenso in 12 bis 20 Tln. Schwefelsäure gelöst. Die Verbindung $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$ bildet durchsichtige, monokline Blättchen, die zum mikrochemischen Nachweis der Fumarsäure dienen können. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde der Fumarsäuremethylester erhalten. *Mesaconsäure* wird in 3 Tln. Schwefelsäure gelöst. Die Verbindung $C_5H_6O_4 + H_2SO_4$ ist kristallisiert. *Benzoësäure* wird in 5 Tln. Schwefelsäure gelöst. Die Verbindung $C_7H_6O_2 + H_2SO_4$ kristallisiert in Nadeln. *Zimtsäure* löst man in 10 bis 18 Tln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Die Verbindung $2C_9H_8O_2 + 3H_2SO_4$ bildet durchsichtige Nadeln. Bisweilen wurde auch $C_9H_8O_2 + H_2SO_4$ erhalten. *S.*

L. Bouveault. Anwendung des Tetrachlorhydrochinons zur Charakterisierung und Trennung der fetten Säuren [1]). — Die *fetten Säuren* sind im allgemeinen schlechter kristallisierbar und infolgedessen schwerer zu *charakterisieren* als die aromatischen. Um diesen Mangel durch charakteristische, gut kristallisierende Derivate auszugleichen, dachte Verfasser zunächst an die *Amide*. Diese sind aber im ganzen zu löslich, bleiben leicht überschmolzen und sind schwierig zu reinigen, besonders wenn es sich um Gemenge von zwei oder drei Isomeren handelt. Die *Anilide* und *p-Toluide* lassen sich mit guter Ausbeute darstellen, besitzen aber die Nachteile der Amide und lassen die Säuren sehr schwer regenerieren. Die *Phenylhydrazide* sind sehr leicht zu erhalten und kristallisieren gut, aber mit steigendem Molekulargewicht sinkt ihr Schmelzpunkt und steigt ihre Löslichkeit. Die Regenerierung der Säuren ist noch schwieriger als im vorigen Fall. Im *Tetrachlorhydrochinon* [2]) fand Verfasser das gesuchte Reagens. Dieses gibt, mit den Säurechloriden am Rückflußkühler erhitzt, zugleich *Mono-* und *Disäureester*, $C_6Cl_4(OH)(O{-}COR)$ und $C_6Cl_4(O{-}COR)_2$. Letztere sind stets kristallisiert, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, weniger in Petroleum, sehr wenig in kaltem, leicht in warmem Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser. Sie

---

[1]) Compt. rend. 129, 53—56. — [2]) Man bereitet dieses, indem man fein gepulvertes käufliches Chloranil in Wasser suspendiert und dieses wiederholt, jedesmal nach 24 stündigem Stehen, mit schwefliger Säure sättigt. Erwärmen ist zu vermeiden, weil es zu chlorärmeren Produkten führt. Da diese nie ganz fehlen, wird das Reaktionsprodukt mit siedendem Wasser erschöpft, welches jene löst, darauf mit siedendem Benzol, welches unverändertes Chloranil löst; endlich wird ein- oder zweimal aus siedender Essigsäure umkristallisiert.

sind farblos, sehr beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, werden durch alkoholische Kalilösung in der Wärme leicht verseift. Alle Säuren, die ein Chlorid geben, aus dem sie durch Hydratation wieder entstehen, ein- wie mehrbasische, gesättigte wie ungesättigte, eignen sich für diese Reaktion. Die Monoester lassen sich von den Diestern leicht trennen durch ihre Löslichkeit in verdünntem Alkali; sie sind ebenfalls kristallisiert, in Alkohol löslicher als die Disäureester, wenig löslich in Petroleum. Zur Darstellung der Diester wird das Tetrachlorhydrochinon mit 3 Mol. des Säurechlorids (2 bis 3 g Säure sind ausreichend) am Rückflußkühler im Ölbade erwärmt, so lange als sich Salzsäure entwickelt, die beim Erkalten fest gewordene Masse mit verdünnter Sodalösung und Äther aufgenommen. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten den kristallisierten Disäureester, die Sodalösung enthält den Monoester. *Tetrachlordiacethydrochinon* (schon bekannt) schmilzt bei 245°, das *Dipropionylderivat* bei 160°, das *Dibutyrylderivat* bei 137°, die *Diester* der *α-Dimethylisocrotonsäure*, $CH_2 = CH-C(CH_3)_2COOH$, bei 130 bis 134°, deren *Monoester* bei 132°. *S.*

John J. Sudborough und Lorenzo L. Lloyd. Esterifizierungskonstanten substituierter Essigsäuren [1]. — Goldschmidt hat gezeigt, daß die Esterifizierung einer organischen Säure in Gegenwart eines Katalysators, wie etwa Chlorwasserstoff und eines bedeutenden Überschusses an Alkohol, als eine monomolekulare Reaktion angesehen und demgemäß durch die Gleichung $dx/dt = K(a-x)$ ausgedrückt werden kann, die integriert $K = l/t\ log\, e\,(a/a-x)$ lautet, wobei a die Anfangskonzentration der Säure bedeutet, $a-x$ die Konzentration der Säure nach der Zeit t, und K die Esterifizierungskonstante. Nach Goldschmidt und ebenso nach den Versuchen der Verfasser ist bei Anwendung verdünnter Lösungen K direkt proportional dem Gehalt des anwesenden Chlorwasserstoffs. In allen Fällen ist K für normale Salzsäure berechnet. Verfasser schlagen vor, den Buchstaben E zur Bezeichnung der Esterifizierungskonstante anzuwenden, da K bereits für die Dissoziationskonstante einer Säure im Gebrauch ist. E soll also die Esterifizierungskonstante einer Säure bei Anwendung von Normalsalzsäure bedeuten und $E\ 10^0/Ae\,OH$ die Esterifizierungskonstante einer Säure mit Äthylalkohol und Normalsalzsäure bei einer Temperatur von 10°. Bei den beschriebenen Versuchen wurde $n/40$ Salzsäure angewandt und die organische Säure gelangte in allen Fällen als $n/10$ zur Anwendung. Gleiche Volumina

[1] Chem. Soc. J. 75, 467—483; Chem. News 79, 54.

der *n*/5-Säurelösungen in 100proz. Alkohol und von *n*/20-Salzsäure in 100proz. Alkohol wurden gemischt und 30 ccm der Mischung in kleine zugestopfte Flaschen gegossen und auf einer Temperatur von 14,5° erhalten. Der Inhalt dieser Flaschen wurde zunächst mit *n*/10- und zuletzt mit *n*/20-Alkali titriert, wobei Phenolphtaleïn als Indikator angewandt wurde. Die Konstanten wurden nach der Gleichung berechnet und die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, zugleich mit den Dissoziationskonstanten, soweit dieselben bekannt sind:

Säure	Formel	$\frac{E\ 14,5^0}{AeOH}$	K
Essigsäure	$CH_3.COOH$	3,661	0,00180
Propionsäure	$CH_3.CH_2.COOH$	3,049	0,00134
Chloressigsäure	$CH_2Cl.COOH$	2,432	0,155
Phenylessigsäure	$C_6H_5.CH_2.COOH$	2,068	
Bromessigsäure	$CH_2Br.COOH$	1,994	0,138
Jodessigsäure	$CH_2J.COOH$	1.713	0,075
Isobuttersäure	$(CH_3)_2CH.COOH$	1,0196	0,00144
Trimethylessigsäure	$(CH_3)_3C.COOH$	0,0909	0,000978
Dichloressigsäure	$CHCl_2.COOH$	0,0640	5,14
Diphenylessigsäure	$(C_6H_5)_2CH.COOH$	0,05586	
Dibromessigsäure	$CHBr_2.COOH$	0,0510	
Trichloressigsäure	$CCl_3.COOH$	0,0372	121,0
α-Bromisobuttersäure	$(CH_3)_2CBr.COOH$	0,0356	
α, α-Dibrompropionsäure	$CH_3.CBr_2.COOH$	0,0242	3,3
Tribromessigsäure	$CBr_3.COOH$	0,01345	

Daraus ergibt sich, daß die Esterifizierungsgeschwindigkeit in höherem Maße von der Konstitution einer Säure als von ihrer Stärke abhängig ist. *Kn.*

Arthur W. Crossley und Henry Rondel Le Sueur. Bestimmung der Konstitution von Fettsäuren. I. Teil[1]). — Die Methode ist im JB. f. 1898, S. 993, beschrieben. *Kn.*

E. van de Stadt. Die Löslichkeit der organischen Säureanhydride im Wasser[2]). — Entgegen den Angaben der meisten Lehrbücher ergibt sich aus den Versuchen des Verfassers die Löslichkeit der Säureanhydride als solcher. Als Verfasser verschiedene Säureanhydride, wie Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid, längere Zeit mit Wasser schüttelte, war die Acidität größer als die der gesättigten Lösung der reinen Säuren, weil

[1]) Chem. Soc. J. 75, 161—169. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 250—254.

auch Säureanhydrid, ohne sich mit Wasser zu Säure umzusetzen, in Lösung gegangen war. *Op.*

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride der acyklischen und cyklischen Säuren [1]). — Gegenüber Rousset [2]), der die Existenz *gemischter Säureanhydride* leugnet, weil man durch einfache Destillation die einzelnen Anhydride erhalte, wird ausgeführt, daß Gerhardt, der Entdecker der gemischten Anhydride, diese Spaltung bei der Destillation als besondere Eigenschaft derselben bezeichnet habe. Verfasser hat besonders das Essigvaleriansäure- und das Essigbenzoësäureanhydrid untersucht. Ersteres, nach Gerhardt dargestellt, ist immer zu reich an Kohlenstoff und geht durch fortgesetztes Waschen vollständig in Valeriansäureanhydrid über. Das nach Gerhardt bereitete *Essigbenzoësäureanhydrid* ist bestimmt verschieden von einer Auflösung von Benzoësäureanhydrid in gleichen Molekülen Essigsäureanhydrid; denn es wird von Sodalösung nur sehr langsam angegriffen, während das Gemisch schnell zersetzt wird. Das Doppelanhydrid kristallisiert beim Abkühlen mit Methylchlorid und schmilzt gegen + 10°. Es enthält aber auch stets einen Überschuß an Benzoësäureanhydrid. Kocht man obiges Gemisch drei Stunden lang, so enthält es etwa 30 Proz. Essigsäurebenzoësäureanhydrid, nach sechsstündigem Kochen jedoch nicht mehr davon, sondern weniger. Autenrieth [3]) hat angegeben, daß aus Essigbenzoësäureanhydrid durch Ammoniak Benzamid neben Essigsäure entsteht; Verfasser findet dagegen, daß durch Ammoniak gerade das Amid der niedrigsten Komponente entsteht, während die höhere Säure frei wird und erklärt die Benzamidbildung durch die Verunreinigung mit Benzoësäureanhydrid (s. oben). Das von Autenrieth ebenfalls angewendete Phenylhydrazin kann bezüglich der Spaltung der gemischten Anhydride kein Resultat geben, weil etwa frei werdende Essigsäure sogleich mit Phenylhydrazin reagiert. Alkohole geben mit den gemischten Anhydriden den Ester der niederen Säure, ebenso Salzsäure das Chlorid der niederen; die nebenher entstehenden Ester bezw. Chloride der höheren Säure lassen sich auf Beimischung des Anhydrids der höheren Säure zurückführen. *S.*

A. Albitzki. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf einige Fettsäuren [4]). — Verfasser schlägt vor, zur Herstellung von Anhydriden der höheren Fettsäuren und namentlich der un-

[1]) Compt. rend. 129, 681—684. — [2]) JB. f. 1895, S. 1040; Bull. soc. chim. [3] 13, 331. — [3]) JB. f. 1887, S. 1574. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 103—106.

gesättigten Säuren die Behandlung derselben mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr bei 150° und einer Erhitzungsdauer von etwa sechs Stunden vorzunehmen. Die in Äther schwer löslichen Anhydride trennt er durch dieses Lösungsmittel von dem nicht in Reaktion getretenen Anteil der Fettsäuren. Es werden dargestellt: *Palmitinsäureanhydrid* (Schmelzp. 55 bis 66°), *Stearinsäureanhydrid* (Schmelzp. 71 bis 77°), *Ölsäureanhydrid* (unreiner Schmelzp. 22 bis 24°) und *Erukasäureanhydrid* (Schmelzp. 47 bis 50°). Durch die Bildung solcher Anhydride erklärt sich die Ungenauigkeit der Hydroxylbestimmung in Oxysäuren nach Benedict und Ulzer[1]. *Lj.*

Henry J. Horstman Fenton. Oxydation in Gegenwart von Eisen[2]. — Der bemerkenswerte Einfluß, welchen Eisen auf die Oxydation gewisser organischer Substanzen ausübt, war vom Verfasser zuerst im Hinblick auf die Weinsäure[3] gezeigt worden. Der besondere Vorteil dieser Methode besteht in der Tatsache, daß die Ausdehnung der Oxydation reguliert werden kann und daß es infolgedessen oft möglich ist, Produkte einer begrenzten Oxydation zu isolieren, die auf anderem Wege nicht zu erhalten sind. Wasserstoffsuperoxyd ist das wirksamste Oxydationsmittel für diesen Zweck, wenn auch gelegentlich andere Oxydationsmittel an seine Stelle treten können. Das Eisen, welches für den Prozeß unbedingt notwendig ist, muß in fast allen Fällen als Oxydulverbindung zugegen sein; sein Mengenverhältnis aber hat nur einige Bedeutung für die Ausbeute. Im Hinblick auf die allgemeine Natur der Oxydationsprodukte kann im Falle der Weinsäure die Umsetzung als eine Entziehung der beiden nicht den Hydroxylen angehörigen Wasserstoffatome angesehen werden; in den mehratomigen Alkoholen werden die primären (CH_2OH)-Gruppen vor den sekundären (CHOH)-Gruppen angegriffen, wenn auch in gewissen Kohlehydraten die der Aldehydgruppe benachbarte CHOH-Gruppe zunächst oxydiert zu werden scheint. Die Aldehydgruppe selbst ist bemerkenswert resistent. In den Benzolderivaten wird H gewöhnlich durch OH ersetzt, und ein ähnliches Verhalten scheint auch in der Furfurangruppe vorzuherrschen. In allen Fällen kann man annehmen, daß die Initialreaktion im Ersatz von H durch OH besteht; Weinsäure z. B. bildet scheinbar als erstes Produkt Trioxybernsteinsäure. Was die Rolle des Eisenoxyduls bei diesen

---

[1]) Wien. Akad. Ber. 95, 2. Abt., S. 110; vergl. auch Lewkowitz, Benedict, Analyse der Fette, 3. Ausg., S. 148. — [2]) Chem. News 80, 166. — [3]) JB. f. 1898, S. 1112.

Oxydationsprozessen betrifft, so hat Verfasser früher die Hypothese aufgestellt, daß das Eisenoxydul zuerst die nicht hydroxylischen Wasserstoffatome ersetzt und darauf oxydiert wird; und es scheint gewiß bemerkenswert, daß in allen Substanzen, die dieser Reaktion zugänglich sind, nicht hydroxylischer Wasserstoff enthalten ist, und zwar stets in Verbindung mit alkoholischen Hydroxylgruppen. Verfasser hat nun eine Reihe weiterer Substanzen von typischer Konstitution untersucht: Tartronsäure gibt eine reichliche Ausbeute an Mesoxalsäure. Das Hydrazon letzterer Säure scheidet sich nach dem Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin auf einmal ab und es ist möglich, daß der Prozeß auch für die Darstellung der freien Säure anwendbar gefunden wird. Diese Umsetzung ist bisher noch nicht ausgeführt worden, dagegen ist der umgekehrte Prozeß, die Reduktion der Mesoxalsäure zu Tartronsäure, wohl bekannt. ... Milchsäure liefert in ähnlicher Weise Brenztraubensäure, aber die Operation bedarf besonderer Vorsicht. ... Glycerinsäure, in gleicher Weise oxydiert, liefert eine stark reduzierende Substanz, welche mit Eisensalzen in Gegenwart von Alkali sich tief violett färbt. Bei der Behandlung mit essigsaurem Phenylhydrazin wird ein Osazon gebildet, goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 203°, welches ein schönes, kristallisiertes Natriumsalz und ein Pyrazolon gibt. Es scheint identisch zu sein mit dem Oxybrenztraubensäureosazon, $C_{15}H_{14}O_2N_4$, das von Nastvogel aus Dibrombrenztraubensäure erhalten worden war und von Will aus dem Produkt der Einwirkung von Soda auf Collodiumwolle. Die im vorliegenden Fall erhaltene Substanz kann also sein: Oxybrenztraubensäure, der Halbaldehyd der Tartronsäure oder der Halbaldehyd der Mesoxalsäure. ... Äpfelsäure: Diese Substanz sollte analogerweise Oxalessigsäure geben, und es ist auch möglich, daß diese das erste Einwirkungsprodukt ist. Jedoch erhält man bei der Behandlung des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure nur Brenztraubensäure. Wird dasselbe aber mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt, so erhält man eine in goldgelben Prismen kristallisierende Substanz, Schmelzp. 216 bis 218°, die ein kristallisierendes Natrium- und Kaliumsalz gibt. *Kn.*

Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Die Oxydation gewisser organischer Säuren in Gegenwart von Ferrosalzen [1]. — Es hat sich gezeigt, daß unter den üblichen Versuchsbedingungen (Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Ferrosalzen) folgende Säuren unangegriffen blieben: Essig-

[1] Chem. News **80**, 299—300.

säure, Monochloressigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure, Fumarsäure, Maleïnsäure; dagegen wurden folgende Säuren energisch und gewöhnlich unmittelbar oxydiert: Ameisensäure, Glycolsäure, Milchsäure, β-Oxybuttersäure, Glycerinsäure, Tartronsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Zuckersäure, Brenztraubensäure, Dioxyweinsäure, Acetylendicarbonsäure, Acetondicarbonsäure, Brenzschleimsäure, Benzoësäure, Pikrinsäure. Die erhaltenen Oxydationsprodukte waren teilweise von besonderem Interesse und es wurden Umsetzungen bewirkt, welche auf andere Weise noch nicht ausgeführt werden konnten. *Kn.*

Hans Meyer. Über die Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone [1]). — Bei der Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Ammoniaks auf die Lactone entstehen Additionsprodukte, denen die Konstitution von Oxysäureamiden zukommt. Man muß also annehmen, daß die Einwirkung des Ammoniaks auf die Lactone, d. h. auf die inneren Säureester, analog der Reaktion mit den äußeren, den Alkylestern, verläuft, indem der Lactonring aufgespalten und der Brückensauerstoff an der Carbonylgruppe durch die primäre Amingruppe substituiert wird, während anderseits ein alkoholisches bezw. phenolisches Hydroxyl sich bildet. Zahlreiche Lactone zeigen die Eigentümlichkeit, bei höherer Temperatur ihr Ammoniak quantitativ wieder abzuspalten, unter Regeneration des Lactons; andere derartige Ringsysteme können überhaupt nicht oder nur unter ganz besonderen Bedingungen mit Ammoniak zur Reaktion gebracht werden, und schließlich gibt es Substanzen dieser Kategorie, welche direkt oder durch Wasserabspaltung aus wenig beständigen Oxysäureamiden Lactame bilden. Es zeigt sich, daß innerhalb einer und derselben Gruppe von Lactonen die Bildung einer bestimmten typischen Reaktion einmal stattfindet, dann wieder bei einem nahen Derivate des untersuchten Körpers ohne äußerlich erkennbare Ursache ausbleibt. Die anscheinende Regellosigkeit im Verhalten der einzelnen Lactone macht indessen einer strengen Gesetzmäßigkeit Platz, wenn man das in Betracht kommende Material kritisch betrachtet. Bei der Einwirkung von Ammoniak in wässeriger oder alkoholischer Lösung findet entweder 1. überhaupt keine Einwirkung auf das Lacton statt, oder 2. es entsteht ein Oxysäureamid, welches leicht das Lacton regeneriert, oder 3. das primär entstandene Oxysäureamid geht mehr oder weniger leicht in ein Lactam über. Es werden 51 verschiedene Lactone, deren

[1]) Wien. Akad. Ber. 108, 470—486; Monatsh. Chem. 20, 717—733.

Verhalten gegen Ammoniak in der Literatur beschrieben ist, nach Ringsystemen geordnet, aufgeführt und ihr Verhalten ausführlich besprochen. Es zeigt sich vor allem, daß die Fähigkeit der Lactambildung sich gleichermaßen bei α-, β- und γ-Lactonen findet. Es kann daher die Anzahl der ringbildenden Kohlenstoffatome für die Frage der Imidbildung nicht von Belang sein. Das Verhalten der einzelnen Lactone gegen Ammoniak ist vielmehr einzig und allein vom Charakter des die Hydroxylgruppe in der zugehörigen Oxysäure tragenden Kohlenstoffatoms abhängig, und zwar tritt Imidinbildung mit wässerigem oder alkoholischem oder sonstwie gelöstem Ammoniak ein: 1. wenn das Hydroxyl tertiär ist, 2. wenn dasselbe sekundär und ungesättigt ist. Die Reaktion führt hingegen bloß zu einem mehr oder weniger labilen Oxysäureamid oder bleibt ganz aus, wenn 3. das Hydroxyl einem primären Alkoholrest angehört, oder 4. einem gesättigten sekundären Alkohol, oder 5. Phenolcharakter besitzt. Wenn sich in Orthostellung zum Phenolhydroxyl eine Nitrogruppe befindet, so kann ebenfalls eine Reaktion eintreten, analog wie im Orthonitrophenol schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur direkte Substitution des Hydroxyls durch den Ammoniakrest stattfindet. Die aufgestellten Regeln gelten, soweit das vorliegende Material ein Urteil gestattet, ausnahmslos. *Kn.*

Gesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

Edwin De Barr. Der Betrag der Einwirkung von Wasser auf gewisse α-, β- und γ-halogensubstituierte Fettsäuren[1]. — Die Untersuchung bezweckte die Feststellung der Geschwindigkeit der *Zersetzung halogensubstituierter Fettsäuren durch Wasser* und der Grenze dieser Reaktion und wurde nach Art der entsprechenden Untersuchung über die Esterbildung ausgeführt, indem jede Säure mit je 3 Mol. Wasser auf jedes in ihr enthaltene Halogenatom bestimmte Zeiten im geschlossenen Rohre[2] auf 150° (die Einwirkung des Wassers beginnt erst oberhalb 110°) erhitzt und die gebildete Haloidsäure nach Zusatz von Alkaliacetat mit $^1/_{10}$-Normalsilbernitrat titriert wurde. Als Grenze wurde der Punkt angesehen, in welchem sich Druck beim Öffnen der Röhren zeigte; das Erhitzen wurde dann abgebrochen. Untersucht wurden: Mono-, Di- und Trichloressigsäure, α- und β-Chlorpropionsäure,

[1]) Amer. Chem. J. 22, 333—350. — [2]) Die Größe des Rohres ist von Einfluß; in einem minder vollen Rohre verläuft die Reaktion schneller.

α-Brompropionsäure, α-Brombuttersäure, α-, β- und γ-Chlorbutter säure. Einige der Säuren sind nach abgeänderten Methoden dargestellt worden, wobei sich auch neue Schmelz- und Siedepunkte ergeben haben. *β-Chlorpropionsäure* wurde durch Einleiten von Chlor in eine etwa 10proz. Lösung von β-Jodpropionsäure[1]) bis zur berechneten Gewichtszunahme, Abfiltrieren von Jod, Entfernung des gelösten Jods durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, darauf Extrahieren mit Äther, nochmalige Destillation des trockenen Ätherrückstandes über molekulares Silber und wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin gewonnen. Schmelzp. 61°, Siedep. 204°. *β-Chlorbuttersäure* wurde bereitet durch Sättigen einer ätherischen Lösung von Crotonsäure[2]) mit Chlorwasserstoff bei 0°, 24stündiges Stehen der Lösung in einem geschlossenen Rohre, Verdunsten des Äthers, Trocknen über Kalk und Schwefelsäure und Destillieren bei 22 mm Druck. Siedep. 116°, Schmelzp. 16 bis 16,5°. *γ-Chlorbuttersäure* wurde auf dieselbe Art aus Trimethylenmonocarbonsäure dargestellt (nur blieb die Lösung 48 Stunden stehen). Siedep. 196° (22 mm). Die Ergebnisse der Versuche, ausgedrückt in Prozenten der umgewandelten Säure mit der Zeit des Erhitzens als unabhängiger Variabler, sind in Tabellen und Kurventafeln niedergelegt. Im Folgenden ist die „Vergleichung der Resultate“ der Hauptsache nach wiedergegeben.

Name der Säure	Prozent der Umwandlung		Grenze der Umwandlung	
	nach 1/2 Stunde	nach 1 Stunde	in Prozenten	Zeit
Monochloressigsäure	4,06	8,59	47,11	30 Stund.
Dichloressigsäure	5,32	7,93	17,76	5 „
Trichloressigsäure	42,38	79,92	100,00	8 „
α-Chlorpropionsäure	4,42	6,22	11,41	3 „
α-Brompropionsäure	2,93	5,31	7,06	2 „
α-Brombuttersäure	3,77	5,80	9,25	3 „
α-Chlorbuttersäure	3,77	6,50	7,50	3 „
β-Chlorpropionsäure	41,50	43,57[3])	50,49	4 „
β-Chlorbuttersäure	29,97	35,70	37,38	3 „
γ-Chlorbuttersäure	100,00	100,00	100,00	5 Min.

[1]) Nach der etwas modifizierten Methode von V. Meyer dargestellt. — [2]) Die Darstellung derselben ist näher beschrieben. — [3]) Im Original steht hier 41,50; obige Zahl ist der Haupttabelle für α-Chlorpropionsäure entnommen.

Den geringsten Betrag (etwa 7 Proz.) erreicht die Umwandlung bei der α-Brompropionsäure. Bei γ-Chlorbuttersäure wird dieser Betrag schon in wenigen Sekunden erreicht. Ordnet man die übrigen Säuren nach der Zeit, in der derselbe Umwandlungsbetrag (7 Proz.) erreicht wird, so ergibt sich die Reihe bezw. die Umwandlungszeit in Minuten: β-Chlorpropionsäure (1), Trichloressigsäure (6), β-Chlorbuttersäure (11), Monochloressigsäure (45), Dichloressigsäure (60), α-Chlorpropionsäure (120), α-Brombuttersäure (120), α-Chlorbuttersäure (120). Ordnet man dieselben Säuren nach den bei der Grenze, d. h. wenn sie sich zu spalten anfangen, erreichten Umwandlungsprozenten, so repräsentieren diese Zahlen die Beständigkeit der betreffenden Säuren bei 150° in Gegenwart von Salzsäure. Die Geschwindigkeit der Umwandlung nimmt mit der Entfernung des Halogens von der Carboxylgruppe in hohem Grade zu. Bezüglich der sonstigen allgemeinen Schlußfolgerungen sei auf die Abhandlung verwiesen. *S.*

Louis Henry. Über das Alternieren der Flüchtigkeit in der Reihe der normalen Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ [1]). — Die *Siedepunkte der Chloride der normalen einbasischen Fettsäuren* [2]) bilden folgende Reihe:

n =	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedep.	51—52	78—80	100—101	127—128	145—146	174—175	194—195	220°
Differenz	26—29	20—23	26—28	17—19	28—30	19—21	26	

Die Siedepunkte steigen also beständig, aber von einem Gliede mit paarer Kohlenstoffatomzahl zum folgenden mit unpaarer Zahl durchschnittlich um 28°, vom letzteren zum folgenden Gliede mit paarer Zahl durchschnittlich um 20°. Dies ist um so auffallender, als die Differenzen der Siedepunkte der entsprechenden Alkylchloride $C_nH_{2n+1}Cl$ eine gleichmäßig abnehmende Reihe bilden:

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 63—72; Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 247—254; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1005. — [2]) Die Quellen, aus denen die Siedepunkte entnommen wurden, sind angegeben. Verfasser hat selbst den des Caprylsäure- und Pelargonsäurechlorids bestimmt. Der Siedepunkt des *Caprylsäurechlorids* ist von Krafft und König (JB. f. 1890, S. 681) nur bei dem Druck von 15 mm bestimmt (83°). Das aus käuflicher Caprylsäure (Kahlbaum) und Phosphorchlorür durch Erwärmen (in der Kälte tritt keine Reaktion ein) dargestellte Chlorid, $C_7H_{15}COCl$, siedete bei 194 bis 195° (756 mm); seine Dichte bei 8° war 0,973. *Pelargonsäurechlorid*, $C_8H_{17}COCl$, wurde aus käuflicher Pelargonsäure (von Kahlbaum aus Undecylensäure bereitet) und Phosphorchlorür, das selbst in der Wärme nur langsam einwirkt, gewonnen. Es siedete bei 220° (749 mm), also übereinstimmend mit der Angabe von Cahours (JB. f. 1850, S. 401). Seine Dichte war $D_{8^0} = 0,998$.

$n =$	2	3	4	5	6	7	8	9
Siedepunkt	12	46	78	106	133	159	180	196°
Differenz .	34	32	28	27	26	21	16	

Die Siedepunkte der Chloride der iso-Säuren unterscheiden sich von denen der um CH_2 ärmeren, normalen Säuren konstant um etwa 13°; so kommt es, daß bei ihnen dasselbe Alterieren bemerkbar wird, aber bezüglich der Zahl der Kohlenstoffatome im entgegengesetzten Sinne:

	Differenz	Siedepunkt	Differenz
CH_3-CH_2-COCl	12—14°	78—80°	
$(CH_3)_2-CH-COCl$		92°	21—22°
$CH_3-CH_2-CH_2-COCl$	12—14°	100—101°	
$(CH_3)_2CH-CH_2-COCl$		113—114°	27—29°
$CH_3-CH_2-(CH_2)_2-COCl$	13—15°	127—128°	
$(CH_3)_2CH-(CH_2)_2-COCl$		141—142°	

S.

A. Béhal. Über die gemischten Anhydride der Ameisensäure [1]). — Es ist dem Verfasser gelungen, eine Reihe *gemischter Anhydride der Ameisensäure* zu erhalten. *Ameisensäureessigsäureanhydrid*, $CH_3-CO-O-CHO$, entsteht beim Mischen von Ameisensäure mit Essigsäureanhydrid, wobei Wärme frei wird. Da die Mischung außer dem gemischten Anhydrid noch Essigsäureanhydrid, sowie Ameisen- und Essigsäure enthält, so muß sie im Vakuum fraktioniert werden. Macht man vier ungefähr gleiche Fraktionen, so enthalten die zweite und dritte die meiste Ameisensäure [2]) und zwar im Zustande des Ameisenessigsäureanhydrids; denn diese Fraktionen geben beim gelinden Erwärmen mit Chinolin, Pyridin oder Dimethylanilin ein Maximum von Kohlenoxyd: $CH_3-CO-O-CHO = CO + CH_3-COOH$. Zur Reinigung muß man diese Fraktionen noch vier- bis fünfmal rektifizieren oder sie mit Petroleumäther schütteln, welcher Essigsäure leicht, Acetanhydrid ziemlich leicht, aber das gemischte Anhydrid wenig löst. Die untere Schicht wird dann nochmals im Vakuum rektifiziert: die

[1]) Compt. rend. 128, 1460—1463. — [2]) Um Essigsäure neben Ameisensäure zu bestimmen, kann man entweder — nach gemeinschaftlicher Bestimmung beider Säuren durch Titration — die Ameisensäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure zersetzen und das entwickelte Kohlenoxydgas messen, aus dem Rückstande die Essigsäure durch Wasserdampf abtreiben, oder man bestimmt die Ameisensäure durch Oxydation mit Jodsäure und Titration des reduzierten Jods.

mittlere Fraktion stellt die reine Verbindung dar. Das *Essigameisensäureanhydrid* ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem, zu Tränen reizendem Geruch. Sie siedet bei 29° (17 mm), unter gewöhnlichem Druck bei 105 bis 120° unter teilweiser Zersetzung (Entwickelung von Kohlenoxyd). Durch wasserfreies Natriumacetat, Chinolin, Pyridin, Dimethylanilin wird es unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt. Mit den verschiedensten Alkoholen (fetten, aromatischen, auch ungesättigten und zweiatomigen) reagiert es schon in der Kälte unter Bildung der betreffenden Ameisensäureester und freier Essigsäure. Ebenso gibt es mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen die entsprechenden *Formamide* neben freier Essigsäure. Das mit Ammoniak erhaltene Formamid bildete schöne Nadeln vom Schmelzp. 3°. Harnstoff und Phenylhydrazin gaben bisher nur Monoformylderivate. *S.*

K. R. Haberland. Die quantitative Bestimmung der Essigsäure in den essigsauren Salzen des Handels und die Trennung von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure [1]). — Die Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure, welche auf dem Löslichkeitsunterschiede der Baryumsalze jener Säuren in absolutem Alkohol beruht, ist zu verwerfen. Die Darstellung von wasserfreiem, essigsaurem Calcium konnte nicht erreicht werden, da eine Zersetzung des Salzes in kohlensaures Calcium und Aceton schon bei einer Temperatur eintrat, bei welcher das Wasser noch nicht vollständig entwich. Die Propionsäure läßt sich als basisches Bleisalz abscheiden. Die Ameisensäure ist von den übrigen Säuren durch die Unlöslichkeit ihres Zinksalzes in Alkohol zu trennen. Buttersäure und Essigsäure lassen sich durch fraktionierte Destillation ihrer Amylester oder auf Grund der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Silbersalze trennen. Die Trennung der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure kann nach folgender Methode bewerkstelligt werden: Man setzt die vier Säuren durch Phosphorsäure in Freiheit, treibt dieselben mit Wasserdampf ab und dampft das Destillat mit Bleioxyd ein. Der Rückstand wird in kaltem Wasser gelöst und zum Kochen erhitzt. Das ausgeschiedene, basisch propionsaure Blei wird abfiltriert und im Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelsäure entfernt. Die Lösung dampft man mit Zinkoxyd zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Ungelöst bleiben zurück ameisensaures und schwefelsaures Zink, welche man durch Destillation mit Phosphorsäure trennt. Die alkoholische Lösung des essig-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 217—226.

sauren und buttersauren Zinks wird zur Trockne verdampft. Die Säuren werden vermittelst Phosphorsäure abdestilliert und durch kohlensaures Silber in ihre Silbersalze übergeführt, deren Trennung schließlich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit durchführbar ist. *Kn.*

Alfred C. Chapman. Eine Methode zur quantitativen Trennung von Isovaleriansäure und Essigsäure[1]). — Die Methode von Duclaux — Titration mit Barytlauge und nachherige Bestimmung des BaO-Gehaltes des Salzgemisches — eignet sich nicht zur Trennung dieser Säuren. Verfasser fand nun, daß isovaleriansaures Natrium leicht löslich in einem Gemisch von 99,5 Tln. Aceton und 0,5 Tln. Wasser ist, während essigsaures Natrium darin unlöslich ist. Nach dem Neutralisieren der Säuren mit Natronlauge verdampft daher Verfasser sie im Vakuum zur Trockne, kocht den Rückstand am Rückflußkühler wenige Minuten mit dem Acetongemisch und filtriert durch einen Goochtiegel unter zweimaligem Nachwaschen mit dem heißen Gemisch. In dem Filtrat wird nach dem Verjagen des Acetons der Rückstand als Natriumsulfat bestimmt, während das auf dem Trichter verbleibende Natriumacetat in Wasser gelöst und als Sulfat gewogen wird. Die Methode ergab gute Resultate, meist etwas Valeriansäure zu wenig und Essigsäure zu viel, was durch die Schwierigkeit zu erklären ist, den Niederschlag vollständig auszuwaschen. *Rh.*

K. Farnsteiner. Ein Beitrag zur Kenntnis des Weinessigs[2]). — In Fortsetzung von früheren[3]) Versuchen hat Verfasser zunächst festgestellt, daß im allgemeinen die Weinuntersuchungsmethoden auf Weinessig anzuwenden sind, und daß bei der Umwandlung der im Wein enthaltenen Stoffe durch die Essiggärung folgende Veränderungen eintreten. Das spezifische Gewicht war bei den drei untersuchten Weinproben durchweg gestiegen, der Extraktgehalt unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei der Gärung eine Konzentration infolge von Verdunstung eintritt, gesunken. Ebenso hat der Gehalt an freier Säure, hauptsächlich wohl an Äpfelsäure, abgenommen. Glycerin, Asche und Alkalinitrat haben zum Teil infolge der Volumverminderung zugenommen. — Bei der Essiggärung bildet sich im Wein anscheinend ein aldehydartiger Körper, der Fehlingsche Lösung reduziert und bei der

---

[1]) Analyst 24, 114—117. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 198—209. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. etc. 3, 55; JB. f. 1896, S. 2216.

Oxydation mit Ag_2O Essigsäure und harzartige Körper liefert, ohne Acetaldehyd zu sein. *Rh.*

Henrik Enell. Über Liquor aluminii acetici[1]). — Auf Grund eigener Versuche schlägt der Verfasser folgendes Verfahren zur Herstellung eines haltbaren Präparates vor. 100 Tle. Aluminiumsulfat löst man in einer Mischung von 144 Tln. Essigsäure (25 Proz. Hydrat) und 140 Tln. Wasser, dann fügt man nach und nach 47 Tle. gefällten kohlensauren Kalk, der mit 70 Tln. Wasser verrieben ist, hinzu. Nach zweitägigem Stehen wird durchgeseiht und filtriert und das Filtrat mit Wasser bis zum spez. Gew. 1,042 bis 1,050 verdünnt. Vom kohlensauren Kalk wird ein kleiner Überschuß angewendet, wodurch ein etwaiger Überschuß von Aluminiumsulfat, der mitunter durch einen höheren Gehalt des käuflichen Sulfats an der reinen Verbindung bedingt ist, gebunden wird. In der Abhandlung wird weiter eine Tabelle für die spezifischen Gewichte der Liquores mit Gehalten von 0,5 bis 10 Proz. an basischem Aluminiumacetat gegeben, die Bestimmung der Tonerde, der freien Essigsäure, das Verhalten zu Spiritus und Äther, die Prüfung auf Schwefelsäure und Kalk, das Gelatinieren beim Erwärmen mit Salzen und die Haltbarkeit erörtert. Die Gegenwart freier Essigsäure wirkt nachteilig auf die Haltbarkeit ein, indem sich dann eher Niederschläge von Tonerdeacetat bilden. Licht, Temperatur und Konzentration üben auf die Haltbarkeit keinen Einfluß aus. *Smdt.*

J. Korán. Über das Verhalten von Liquor aluminii acetici zu Schwefelwasserstoff[2]). — Ein Präparat, das von Blei, Kupfer und anderen durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen frei war, zeigte mit dem Reagens eine Braunfärbung, die auf einen geringen Eisengehalt zurückzuführen ist. Die Erscheinung wird durch die Annahme erklärt, daß die Lösung der ***basisch essigsauren Tonerde*** trotz ihrer sauren Reaktion in analytischer Hinsicht sich wie eine Base verhält. Der Verfasser empfiehlt, das Präparat vor der Prüfung mit Schwefelwasserstoff mit Salzsäure anzusäuern. *Smdt.*

Hans Euler. Über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen[3]). — Verfasser hat die Löslichkeit von Äthylacetat in wässerigen Salzlösungen untersucht und gelangt zu folgenden Schlüssen. Die Löslichkeit des Äthylacetats wird durch

---

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 168—169. — [2]) Zeitschr. d. allgem. Österr. Apoth.-Ver. 1899, Nr. 7; Pharm. Zeitg. 44, 169. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 360—364.

aufgelöste Salze herabgedrückt, und zwar ist die Reihenfolge der Salze, geordnet nach der Größe der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung, für den Ester dieselbe, wie für Wasserstoff und Stickoxydul. Wie bei diesen Gasen steigt die äquivalente Löslichkeitserniedrigung mit der Verdünnung des Salzes und scheint um so größer zu sein, je löslicher der aufzunehmende Körper ist. Sie wird wahrscheinlich durch die Volumkontraktion des Lösungsmittels bezw. durch die Vergrößerung des Binnendruckes in demselben hervorgerufen. *Op.*

W. R. Hodgkinson und Leahy. Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf trockenes Kupfersulfat, ($CuSO_4 . H_2O$)[1]. — Reines Kupfersulfat in feinem Pulver war eine Woche lang bei 98° C getrocknet worden. Die Analyse ergab, daß es genau 1 Mol. Wasser enthielt. Abgewogene Mengen dieses Salzes wurden der Einwirkung von Acetylchlorid unterworfen; erstlich unter Auflösung des Chlorids in Metaxylol und Digerieren mit dem fein gepulverten Kupfersulfat unter Erhitzen auf etwa 100°. Da aber bei dieser Methode Acetometaxylol gebildet wurde, wurde sie aufgegeben. Abgewogene Mengen des Salzes wurden hierauf in einer flachen Platinschale dem Dampfe des Chlorids ausgesetzt. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn der Dampf des Chlorids bei gewöhnlicher Temperatur (12 bis 16°) in einem gut getrockneten Kohlensäurestrome über das Kupfersalz geleitet wurde. Unter diesen Umständen veränderte das Kupfersulfat seine Farbe — von Weiß nach tiefem Schokoladebraun — (Kupfersulfatmonoacetat), und es entwickelte sich Chlorwasserstoff. Beim Erhitzen des Gefäßes, welches die Schale mit dem Salz enthielt, auf ungefähr 110° wurde die Verbindung augenscheinlich zersetzt. Sie wurde unter Abgabe von Essigsäureanhydrid wieder weiß, der Rückstand in der Schale war reines $CuSO_4$. Dabei wurde deutlich beobachtet, daß bei etwa 60 bis 70° durch Einwirkung des überschüssigen Chlorids auf das erst gebildete Acetat eine intermediäre Verbindung entstand. Sie schien eine Verbindung des Anhydrids mit Kupfersulfat zu sein. Kaum eine Spur des Chlorids war bei dem Kupfersalz zurückgeblieben. Benzoylchlorid scheint sich in genau derselben Weise zu verhalten. Bei einem Versuch absorbierte das Kupfersalz 20,16 Proz. Acetyl. Die Gleichung $CuSO_4 . H_2O + CH_3COCl = HCl + CuSO_4 . CH_3COOH$ beansprucht einen Gewichtsüberschuß von 23,72 Proz. Bei einem anderen Versuche waren 48,28 Proz. Essigsäureanhydrid gebunden worden.

[1]) Chem. News **80**, 198.

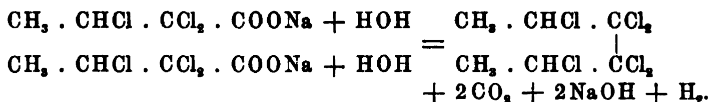
Nach der Gleichung $CuSO_4 . CH_3COOH + CH_3COCl = HCl + CuSO_4 . CH_3CO . O . OC . CH_3$ sollte der Gewichtsüberschuß 47,45 Proz. betragen. Ähnliche Ergebnisse lieferten die Versuche mit Benzoylchlorid. *Kn.*

R. Lespieau. Über die 3,4-Dichlorbuttersäure [1]. — Verfasser [2] hatte durch Einwirkung von Blausäure auf Epichlorhydrin ein *Nitril* erhalten, dem er die Formel $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2-CN$ zuschrieb. Diese Formel hat er jetzt durch Überführung in Crotonsäure vom Schmelzp. 72° bestätigt. Bei der Behandlung mit Phosphorchlorid gibt es ein *Dichlorbutyronitril*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2-CN$, das nach der Reinigung durch Fraktionieren und Waschen mit Soda eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 113 bis 114° (25 mm) und der Dichte $d^0 = 1,314$ bildet. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in *3,4-Dichlorbuttersäure*, $CH_2Cl-CHCl-CH_2-COOH$, übergeführt. Die kristallisierte Säure schmilzt bei 49 bis 50°. Ihr *Äthylester* siedet bei 206 bis 209° (750 mm) bezw. 92° (14 mm). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird sie in gewöhnliche Crotonsäure verwandelt. *S.*

Julius Troeger und Erich Ewers. Elektrolyse der α,α,β-Trichlorbuttersäure [3]. — Die *α,α,β-Trichlorbuttersäure*, $CH_3 . CHCl . CCl_2 . COOH$, wurde in Natriumcarbonat gelöst und der Elektrolyse unterworfen. Die Elektrolyse wurde in einem Becherglase ausgeführt; als Elektroden dienten spiralförmig aufgerollte Platinbleche. Die Zuleitungsdrähte zu den Elektroden waren in Glasröhren eingeschmolzen. Über die Elektroden waren Glasröhren gestülpt, die am oberen Ende mit einem Hahn verschlossen waren und durch Ansaugen mit der zu elektrolysierenden Flüssigkeit sich füllen ließen. Es wurde mit 16 Volt Spannung gearbeitet. Das Amperemeter zeigte anfangs nur schwachen Ausschlag, der aber mit der Zeit zunahm, während sich zugleich die Flüssigkeit stark erwärmte. Als die Flüssigkeit nahe dem Sieden war, hatte er beinahe 2 Amp. erreicht. Gleich vom Beginn der Elektrolyse an scheidet sich an der Anode ein milchiges Öl ab, das allmählich in schweren Tropfen zu Boden sinkt. Gleichzeitig entsteht aber noch neben Sauerstoff an der Anode auch Kohlensäure, während an der Kathode Wasserstoff entweicht. Der Chlorgehalt des Öles mit etwa 55,5 Proz. legt folgende Vermutung nahe: Bei der Elektrolyse zerfällt zunächst die Trichlorbuttersäure nach folgender Gleichung:

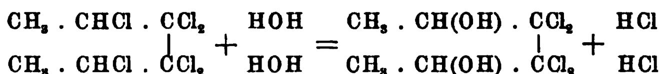
---

[1] Compt. rend. **128**, 224—225. — [2] JB. f. 1898, S. 1528. — [3] J. pr. Chem. [2] **59**, 464—469; vergl. JB. f. 1898, S. 998.



$$\begin{matrix} CH_3 . CHCl . CCl_2 . COONa + HOH \\ CH_3 . CHCl . CCl_2 . COONa + HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 . CHCl . CCl_2 \\ | \\ CH_3 . CHCl . CCl_2 \end{matrix} + 2CO_2 + 2NaOH + H_2.$$

Auf die Substanz $(CH_3 . CHCl . CCl_2)_2$ wirkt nun Wasser bezw. Ätznatron ein und ersetzt das β-ständige, leicht eliminierbare Chloratom durch OH:



$$\begin{matrix} CH_3 . CHCl . CCl_2 \\ | \\ CH_3 . CHCl . CCl_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 . CH(OH) . CCl_2 \\ | \\ CH_3 . CH(OH) . CCl_2 \end{matrix} + \begin{matrix} HCl \\ HCl \end{matrix}$$

Mit dieser Phase der Reaktion steht auch die saure Reaktion der Flüssigkeit gegen Ende der Elektrolyse im Einklange, sowie das Auftreten von freiem Chlor in dem über der Anode befindlichen Rohre. Die Elektrolyse verlief nicht immer in gleicher Weise. So wurde einmal neben dem eben beschriebenen Produkt ein klares, leicht flüssiges Öl erhalten, das destilliert werden konnte. Es gingen zwei Hauptfraktionen über: eine bei 100 bis 110° und eine bei 210 bis 220°. Letztere hat vielleicht die Zusammensetzung $C_8H_{10}Cl_4O_5$. *Kn.*

W. Sernow. Jodierungsversuche an Fettsäuren [1]). — Während die Frage der Jodierung aromatischer Verbindungen über eine reiche Literatur verfügt, können die Jodverbindungen der Fettsäuren nur auf Umwegen erhalten werden. Verfasser versucht, die von Schützenberger [2]) zur Darstellung von Jodessigsäure benutzte Methode von Kekulé [3]) auch auf Isobuttersäure auszudehnen, doch mit negativem Erfolge. Ebenso wird das Erwärmen von Buttersäureanhydrid mit Jod und Quecksilberoxyd [4]) von einer höchst energischen Zersetzung der Buttersäure begleitet. Ein positives Resultat, wenn auch nur geringe Ausbeute, erhält Verfasser bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von 1 Mol. Isobutyrylchlorid und $1/2$ Mol. S_2Cl_2 nach der Gleichung: $2(CH_3)_2CHCOCl + 2J + S_2Cl_2 = 2(CH_3)_2CJCOCl + 2HCl + S_2$. Durch zu starkes Erwärmen wird die ganze Masse verharzt. Das Chlorid wird mit Wasser verseift. Die entstandene Verbindung, die *Jod-1-isobuttersäure*, $(CH_3)_2CJCOOH$, bildet, aus Petroläther und Aceton umkristallisiert, schöne, durchsichtige Prismen vom Schmelzp. 73°. Sie ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Petroläther und Wasser schwerer löslich. Sie unterscheidet sich wesent-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 1029—1033. — [2]) Compt. rend. 1868, I, S. 1344. — [3]) Ann. Chem. 137, 162. — [4]) Vergl. Brunner u. Chuard, Ber. 30, 300 u. Weselsky, Ann. Chem. 174, 99; JB. f. 1897, S. 1254.

lich von der von Fittig[1]) dargestellten isomeren Jod-2-isobuttersäure (Schmelzp. 36°). *Lj.*

W. Marckwald. Über die Silbersalze der d-, l- und dl-Methyläthylessigsäure und die Synthese der d-Valeriansäure[2]). — Küster[3]) hat aus den Löslichkeitsangaben für das *Silbersalz der aktiven und inaktiven Methyläthylessigsäure* geschlossen, daß das leichter lösliche inaktive Salz eine Racemverbindung sein müsse. Der Verfasser zeigt, daß die rechnerischen Grundlagen dieses Schlusses unrichtig sind; er kommt zu dem entgegengesetzten Resultat, und zwar auf Grund des Satzes von Bakhuis-Roozeboom[4]), daß ein inaktives dl-Gemisch *allein* in Lösung geht, wenn man es zugleich mit aktivem Salz im Überschuß dem Wasser zur Lösung darbietet, während im anderen Falle zugleich mit dem racemischen Salz auch aktives Salz in Lösung geht. Bei den Löslichkeitsbestimmungen fand er zunächst, daß die Angaben von Conrad und Bischoff[5]), sowie Sedlitzky[6]) über die Löslichkeit des inaktiven methyläthylessigsauren Silbers zu hoch sind (hierbei werden die verschiedenen Bestimmungsmethoden besprochen); 100 ccm der Lösung enthalten nach dem Verfasser bei 16° 0,88, bei 20° im Mittel 0,94 g Salz. Lösungen von derselben Konzentration und optisch inaktiv wurden auch erhalten, als das optisch inaktive Salz zugleich mit l-Salz längere Zeit mit zur Lösung unzureichendem Wasser geschüttelt wurde. Das inaktive Salz ist also dl-Salz. Auf Grund desselben Prinzips gelang es nun auch, die d-Methyläthylessigsäure, welche von Marckwald und Schütz[7]) noch nicht rein erhalten war und nach ihrem Drehungsvermögen (+ 10°) aus etwa 60 Tln. d-Säure und 40 Tln. inaktiver bestehen mußte, rein zu gewinnen, indem das Silbersalz jener unreinen d-Säure mit soviel siedendem Wasser gelöst wurde, daß beim Erkalten alles dl-Salz in Lösung bleiben, das überschüssige d-Salz aber sich ausscheiden mußte. Die aus letzterem isolierte *d-Valeriansäure* siedete bei 174° und hatte bei Zimmertemperatur im 5 cm-Rohre die Drehung $\alpha_D = + 8^\circ 10'$. Taverne[8]) fand für die d-Valeriansäure aus Convolvulin bei gleicher Schichtlänge $\alpha_D = + 8^\circ 21'$, der Verfasser früher für die l-Säure — 8° 20'. Auch die Löslichkeit des d-Silbersalzes (bei 16° 0,68 g, bei 20° 0,73 g in 100 ccm Lösung) stimmte mit der früher für das l-Salz gefundenen überein. —

[1]) Ann. Chem. 188, 58. — [2]) Ber. 32, 1089—1094. — [3]) Ber. 31, 1847; JB. f. 1898, S. 828. — [4]) Ber. 32, 537. — [5]) JB. f. 1880, S. 784. — [6]) JB. f. 1887, S. 1736. — [7]) JB. f. 1896, S. 158 u. 675. — [8]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 187; JB. f. 1894, S. 1818.

Die im obigen enthaltene Methode zur Reindarstellung *beider* Komponenten einer racemischen Verbindung ist vom Verfasser[1]) schon bei der Gewinnung der l-Weinsäure benutzt worden und wird auch in anderen Fällen dazu brauchbar sein. *S.*

Fritz Ornstein. Über den Wassergehalt der Calcium- und Baryumsalze der Methyl-2-pentansäure-5[2]). — Die Löslichkeitskurve des *isocapronsauren Calciums* setzt sich zwischen 0 und 80° aus drei Teilen zusammen, die sich auf drei Salze beziehen, nämlich auf $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$, $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3^1/_2H_2O$ und $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Der jeweilige Kristallwassergehalt wird offenbar durch die Temperatur bedingt. Die Löslichkeitskurve des *isocapronsauren Baryums* setzt sich aus vier Teilstücken zwischen 0 und 80° zusammen, die sich auf vier Salze beziehen, nämlich auf $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ mit 4, 3, $2^1/_3$ und $2H_2O$, deren jeweiliger Kristallwassergehalt offenbar ebenfalls von der Temperatur abhängig ist. *Kn.*

Arthur William Crossley und Henry Rondel le Sueur. Bestimmung der Konstitution von Fettsäuren. Teil II[3]). — Äthylisopropylessigsäure aus Äthylisopropylmalonsäure wurde nach der Methode der Verfasser untersucht. *Äthylisopropylmalonsäure*, glitzernde Nadeln aus Benzol, Schmelzp. 131 bis 131,5°; Äthylester, farblose Flüssigkeit, Siedep. 232 bis 233°. — *Äthylisopropylessigsäure*, $C_2H_5.CH.(C_3H_7).COOH$, dargestellt aus Äthylisopropylmalonsäure durch Kohlensäureabspaltung, ist eine widrig riechende Flüssigkeit, Siedep. 203°; Äthylester, farblose Flüssigkeit, Siedep. 164 bis 165° (765 mm), von charakteristischem Geruch; Amid, seidenartige Nadeln, aus Ligroin, Schmelzp. 134°; Anilid, Büschel von kleinen, glänzenden Nadeln, aus Ligroin, Schmelzp. 114 bis 115°; Paratoluid, federartige Nadeln, Schmelzp. 123°. — *α-Bromäthylisopropylessigsäureäthylester*, bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 135 bis 136° (59 mm), besitzt einen scharfen, etwas an Pfefferminz erinnernden Geruch. Bei der Behandlung mit Diäthylanilin spaltet er Bromwasserstoff auf zwei verschiedene Arten ab, indem er eine Flüssigkeit von ausgesprochenem Pfefferminzgeruch liefert, Siedep. 175 bis 180°. Sie besteht aus einer Mischung von Dimethyläthylacrylsäureäthylester und Methylisopropylacrylsäureäthylester. Nach der Verseifung wird ein Gemenge der entsprechenden Säuren erhalten, das konstant bei 136° (55 mm) siedet. Durch Oxydation des Gemenges, zuerst mit Kalium-

---

[1]) JB. f. 1896, S. 692. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, 405—409; Monatsh. Chem. 20, 661—665. — [3]) Chem. News 80, 300.

permanganat und hierauf mit Kaliumbichromat, wurden, wie erwartet, Aceton, Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure gebildet. Daraus ergibt sich, daß bei der Einwirkung von Diäthylanilin auf α-Bromäthylisopropylessigsäureäthylester zwei ungesättigte Ester gebildet wurden. Für die Bestimmung der Konstitution der zugrunde liegenden Säure $C_7H_{14}O_2$ sagen diese Ergebnisse folgendes: Da bei der Oxydation Aceton gebildet wurde, mußte in der ungesättigten Säure die Gruppe $(CH_3)_2C$: dem α-Kohlenstoffatom benachbart sein; die doppelte Bindung mußte entstanden sein durch Abspaltung eines Bromatoms vom α-Kohlenstoffatom und eines Wasserstoffatoms vom angrenzenden Kohlenstoffatom; daher ist in dem Komplex $(CH_3)_2C:C.COOH$ die Gruppierung von fünf der sieben Kohlenstoffatome gegeben. Die zwei übrigen Kohlenstoffatome müssen dem α-Kohlenstoffatom benachbart sein, und sie müssen, da Propionsäure erhalten wurde, in Form einer Äthylgruppe vorhanden sein, so daß die Formel der ungesättigten Säure $(CH_3)_2C:C(C_2H_5).COOH$ ist und die der zugrunde liegenden Fettsäure $(CH_3)_2CH.CH(C_2H_5).COOH$. Die Anwesenheit von Essigsäure und Isobuttersäure ist auf Rechnung der Oxydation der zweiten erhaltenen ungesättigten Säure, nämlich der Methylisopropylacrylsäure zu setzen. *Kn.*

H. Fournier. Über die Diisoamylessigsäure[1]. — Der Verfasser bereitete *Diisoamylessigsäure* aus *Diisoamylmalonsäure.* Letztere wurde durch Verseifung von *Diisoamylmalonsäureester* mit alkoholischem Kali gewonnen; sie kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 147 bis 148°, sehr löslich in Alkohol, Äther, Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser. Ihr Ester, aus Isoamylmalonsäureester[2]), Natriumäthylat und Isoamylbromid dargestellt, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 278 bis 280° und der Dichte $d^{20^0} = 0{,}993$. *Diisoamylessigsäure*, durch Erwärmen von Diisoamylmalonsäure über ihren Schmelzunkt (bis 175°) gewonnen, kristallisiert in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 46 bis 47°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Ihr *Amid*, aus dem Chlorid bereitet, bildet seideglänzende Nadeln vom Schmelzp. 115°, löslich in heißem Wasser und in den organischen Lösungsmitteln. *S.*

A. Albitzki. Über die Chlorstearinsäure[3]). — Auf Grund von Versuchen kommt Verfasser zur Überzeugung, daß die Dar-

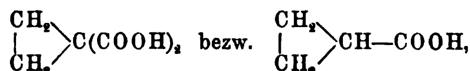
---

1) Compt. rend. 128, 1287—1289. — 2) JB. f. 1890, S. 1643. — 3) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 100—103.

stellungsmethode von Piotrowsky[1]) zu keinem Resultate führt. Erst durch Erwärmen des mit HCl gesättigten Reaktionsgemisches von 1 Tl. Elaidinsäure und 4 Tln. kristallisierter Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre während sechs bis sieben Stunden auf 150° erhält Verfasser *Chlorstearinsäure* vom Schmelzp. 38 bis 41°. Sie erstarrt bei 13 bis 12° und schmilzt dann bei 20 bis 22°. Beim langsamen Auskristallisieren der geschmolzenen Säure im Exsiccator geht sie fast ganz in die hochschmelzende Modifikation über, behält aber noch monatelang die Eigenschaft, durch einen mit der Hand schwach erwärmten Platinspatel an der Berührungsstelle zu schmelzen. Durch starkes Abkühlen erstarrte Säure verliert letztere Eigenschaft schon nach drei Tagen. Aus Alkohol kristallisiert die hochschmelzende Modifikation. Durch Einwirkung von KOH im Bombenrohre bei 170° entsteht Oxystearinsäure vom Schmelzp. 82 bis 85°, und zwar liefern Öl- und Elaidinsäure die gleiche Oxysäure[2]). Behandlung mit alkoholischem Kali auf dem Wasserbade führt zu keinem Resultat. *Lj.*

Ungesättigte Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

P. Wislicenus. Über Vinylessigsäure[3]). — Zur Entscheidung der Frage, ob die Äthylenmalonsäure und ihr Kohlensäurespaltungsprodukt, wie W. Perkin meint, Trimethylenderivate,



oder nach Fittig echte Vinylverbindungen, $CH_2=CH-CH(COOH)_2$ bezw. $CH_2=CH-CH_2.COOH$, seien, wurde die Darstellung der der letzten Formel entsprechenden *Vinylessigsäure* unternommen. Nach Versuchen von H. Helkenberg wird durch Erhitzen der β-Oxyglutarsäure von v. Pechmann und Jenisch[4]) mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° *β-Bromglutarsäure*, $CHBr(CH_2-COOH)_2$, als blätterig kristallinische, bei 137° schmelzende Masse gewonnen. Ihre mit Natronlauge neutralisierte Lösung entwickelt beim Erwärmen Kohlensäure. Nach Aufhören der Gasentwickelung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Dampfstrom destilliert, das saure Destillat mit Äther erschöpft. Der Äther

---

[1]) Ber. 23, 2532; JB. f. 1890, S. 1748. — [2]) Vergl. C. Hell u. J. Sadomsky, Ber. 24, 2390 u. M. u. A. Saytzew, J. russ. phys.-chem. Ges. 18, 332; JB. f. 1891, S. 1808. — [3]) Ber. 32, 2047—2048. — [4]) JB. f. 1891, S. 1707.

hinterließ einen Sirup, der, mit Wasser und Calciumcarbonat gekocht, ein neutrales *Calciumsalz*, $(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$, in Blättchen lieferte. Diese, nach der Gleichung $ONaCO-CH_2-CHBr-CH_2-COONa = NaBr + CO_2 + CH_2{=}CH-CH_2-COONa$ entstandene *Vinylessigsäure* kann mit Fittigs und Perkins Säure nicht identisch sein, da letztere ein Calciumsalz, $(C_4H_5O_2)_2Ca + 6\,H_2O$, gibt. *S.*

Fr. Fichter u. Albert Krafft. Über Vinylessigsäure[1]. — Die Verfasser sind ebenfalls[2]) von der β-Oxyglutarsäure zur *Vinylessigsäure* gelangt und zwar durch Destillation unter geringem Druck, wobei ungefähr dreimal so viel Vinylessigsäure als Glutaconsäure übergeht. Es wird angenommen, daß zuerst ein β-Lacton entsteht, das dann Kohlensäure verliert: $COOH-CH_2-CH(OH)-CH_2-COOH \rightarrow \overline{CO-CH_2-CH}(-O-)-CH_2-COOH \rightarrow CH_2{=}CH-CH_2-COOH$. Die Vinylessigsäure ist ein leicht flüchtiges, hygroskopisches Liquidum vom Siedep. 168° bezw. 70 bis 71° (12 bis 14 mm). Das *Calciumsalz*, $(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$, stimmt mit dem von Wislicenus[3] beschriebenen überein. Außerdem wurden das *Baryumsalz*, $(C_4H_5O_2)_2Ba + 2\,H_2O$, und das *Silbersalz*, $C_4H_5O_2Ag$, analysiert. Die Vinylessigsäure zeigt auffallende Ähnlichkeit mit der Isocrotonsäure. *S.*

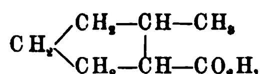
L. Bouveault. Über die α-Dimethylisocrotonsäure [2-Dimethyl-3-butinsäure[4]]. — Frisch destillierter Acetaldehyd wirkt in Gegenwart von Zink heftig auf Bromisobuttersäureester ein, weshalb die Reaktion mit nicht mehr als 80 bis 100 g des letzteren anzustellen und das schnell hergestellte Gemisch sogleich mit einer durch Eis gekühlten Schlange zu verbinden ist. Das mit Wasser zersetzte und mit verdünnter Schwefelsäure gewaschene Reaktionsprodukt wird im Vakuum destilliert, wobei es in zwei Anteile zerfällt: in 1. *α-Dimethyl-β-oxybuttersäureester*, $CH_3-CH(OH)-C(CH_3)_2-CO_2C_2H_5$ vom Siedep. 93 bis 94° (18 mm), $d^0 = 0{,}9974$ und süßem Geruch, 2. *symmetrischen Pentamethylglutarsäureester*, $CH_3-CH[C(CH_3)_2CO_2C_2H_5]_2$, entstanden durch Einwirkung von 2 Mol. Bromisobuttersäureester auf 1 Mol. Aldehyd, vom Siedep. 170 bis 180° (18 mm), $d^0 = 0{,}9950$. Die Überführung des ersten Produktes in *α-Dimethylisocrotonsäureester*, $CH_2{=}CH-C(CH_3)_2COOC_2H_5$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 144 bis 146° und angenehmem Geruch, gelang nur durch Erwärmen mit PCl_5 auf

---

[1]) Ber. 32, 2799—2800. — [2]) Vergl. den vorangehenden Artikel. — [3]) Daselbst. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1062—1065.

dem Wasserbade (nicht mit PCl_3, $POCl_3$, $ZnCl_2$, Acetanhydrid, Acetylchlorid). Daneben entstand $CH_3-CHCl-C(CH_3)_2COOC_2H_5$, das von alkoholischem Kali nicht angegriffen wurde. Der ungesättigte Ester verbindet sich mit Brom in Chloroformlösung zu einer kristallinischen, bei 91° schmelzenden Verbindung, mit Tetrachlorhydrochinon gibt er die schon beschriebenen [1]) Verbindungen. Der Versuch, ihn mit Natriummalonsäureester oder Natriumacetessigester zu kondensieren — der eigentliche Zweck seiner Darstellung — war erfolglos. Diese Reaktion scheint also nur mit α, β ungesättigten Säureestern einzutreten. *S.*

W. Markownikoff. Über die Struktur der sogenannten Hexanaphtencarbonsäure [2]). — Der wesentlichste Inhalt dieser Abhandlung ist bereits früher [3]) mitgeteilt. Nicht hervorgehoben ist dort, daß diese von Aschan als Hexanaphtencarbonsäure angesehene Säure die *Ortho-Methylpentamethylencarbonsäure*,



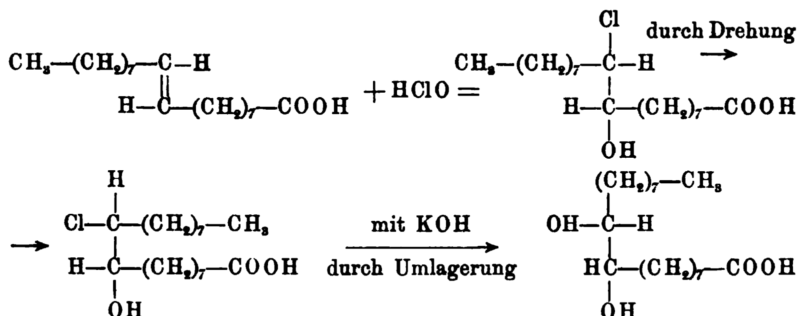
ist. Es folgt dies aus der Identität des aus ihrem Amid dargestellten Methylpentamethylenamins mit dem Reduktionsprodukt des o-Nitromethylpentamethylens. Für die Verschiedenheit dieser Säure von der ebenfalls als o- oder 1,2 anzusprechenden Methylpentamethylencarbonsäure von Perkin und Colman [4]) fehlt es noch an einer Erklärung. *S.*

A. Albitzki. Über die Frage der Isomerie zwischen der Öl- und Elaïdinsäure und der Eruka- und Brassidinsäure [5]). — Verfasser untersucht das Verhalten von Ätzalkali zu den Chloroxystearin- und Chloroxybehensäuren, die er sich aus Ölsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure bezw. Erukasäure, Brassidinsäure und Isoerukasäure herstellt. 25 bis 30 g werden bei Gegenwart von Phenolphtaleïn in schwacher Kalilauge gelöst und so in 5 bis 6 Liter Wasser gegeben. Hierzu wird so lange Hypochloritlösung (aus NaOH und Cl) hinzugefügt, bis der Geruch nach HClO auch nach halbstündigem Stehen nicht mehr verschwindet. Die Chloroxysäuren werden mit Äther aufgenommen und dann ohne weitere Reinigung nach Verdunsten des Äthers getrocknet. Die Einwirkung von KOH in alkoholischer oder besser wässeriger Lösung

---

[1]) Bouveault, dieser JB., S. 936. — [2]) Ann. Chem. 307, 367—374. — [3]) Ber. 30, 1222; vergl. JB. f. 1897, S. 1730. — [4]) JB. f. 1888, S. 1900. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 76—100.

wird am besten in zugeschmolzenen Röhren bei 150 bis 160° in sechs bis sieben Stunden durchgeführt. Die entstandene Dioxysäure wird durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch fraktionierte Kristallisation gereinigt. Die aus Elaïdinsäure dargestellte Chloroxystearinsäure liefert hierbei eine Dioxystearinsäure vom Schmelzp. 127 bis 131°, die auch durch Oxydation der Ölsäure erhalten wird[1]), während umgekehrt die der Ölsäure entsprechende Chloroxysäure eine Dioxysäure vom Schmelzp. 96 bis 99° ergibt, die durch Oxydation der Elaïdinsäure mit $KMnO_4$ entsteht. Ganz analog verhalten sich die beiden Dioxybehensäuren vom Schmelzp. 96 bis 98° und 128 bis 132°. Die aus der Isoöl- und Isoerukasäure erhaltenen Chloroxysäuren geben, mit KOH erhitzt, die entsprechenden hochschmelzenden Dioxysäuren. Alle diese abnormen Erscheinungen erklärt Verfasser durch gleichzeitige Drehung des Atomkomplexes und intramolekulare Umlagerung, wie folgendes Schema veranschaulicht:



Der Übergang der einen stereoisomeren Form in die andere ist schon von Saytzew[2]) für die Ölsäure und Erukasäure beobachtet worden. Verfasser weist nun nach, daß das gleiche bei Anwendung derselben Reagenzien (SO_2 oder $NaHSO_3$) auch für die Elaïdinsäure gilt, indem er als Zwischenprodukte Sulfosäuren annimmt. Zur Lösung der Frage, wann die intramolekulare Umlagerung stattfindet, werden folgende Versuche angestellt: Eine längere Behandlung der aus Elaïdinsäure durch Oxydation erhaltenen Dioxysäure mit KOH ruft keine Umlagerung hervor, sondern läßt sie vollständig unverändert. KOH wird ferner durch frisch gefälltes Silberoxyd ersetzt, das in einer Porzellanschale mit der Chloroxysäure oder besser noch Bromoxysäure angesäuert und zur

---

[1]) A. Saytzew gibt 136,5° an; J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 508; JB. f. 1892, S. 1859. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 24, 477; JB. f. 1892, S. 1859.

Einleitung der Reaktion auf dem Sandbade erhitzt wird. Das Reaktionsgemisch wird durch HCl zersetzt, der Filtrationsrückstand mit Alkohol ausgezogen und nun mit H_2SO_4 die Dioxysäure in Freiheit gesetzt. Die aus Ölsäure hergestellte Chloroxysäure gibt hierbei die normale, hochschmelzende Dioxysäure, während die der Elaïdinsäure entsprechende unerwarteterweise dieselbe hochschmelzende Säure liefert; nebenbei entsteht noch eine nicht weiter untersuchte Säure vom Schmelzp. 74 bis 77°. Erst der Umweg über den Essigester der entsprechenden Säure lieferte auch bei letzterer außer der hochschmelzenden Dioxysäure auch die normalerweise erwartete Säure vom Schmelzp. 95 bis 99°. Ein Gemisch von wenig essigsaurem Silber, der Chloroxysäure und der theoretischen Menge kristallisierter Essigsäure werden hierzu im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden auf 180° erwärmt. — Durch Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf die Chloroxysäuren entsteht ein Produkt, das bei 57 bis 60° schmilzt. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung der Glycidsäure $C_{18}H_{34}O_3$, die durch Aufnahme der Elemente des Wassers in eine entsprechende Dioxystearinsäure übergeht und zwar liegen auch hier die abnormen Verhältnisse wie bei der Einwirkung von KOH vor. Ganz analog verhalten sich auch die Dichloride der Öl- und Elaïdinsäure den Alkalien gegenüber. Zu erwähnen ist noch, daß die aus der Isoölsäure erhaltene Chloroxysäure mit $Ba(OH)_2$ gleichfalls eine Glycidsäure liefert, die durch Kochen mit KOH oder H_2O in die hochschmelzende Dioxystearinsäure übergeht. *Lj.*

F. G. Edmed. Notiz über die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Ölsäure und Elaïdinsäure [1]). — Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 bis 1,3 auf Ölsäure trat als einzige Reaktion Umwandlung in Elaïdinsäure ein. Wenn die Dichte der Säure 1,25 nicht überstieg und die Einwirkung in der Kälte stattfand, war die Ausbeute an Elaïdinsäure quantitativ. Ebenso wirkte stärkere Säure und Steigerung der Temperatur vermindernd auf die Ausbeute ein. Die Geschwindigkeit der Umwandlung war von der Reinheit der Ölsäure abhängig. Die für die Versuche benutzte verdünnte Salpetersäure war durch längeres Kochen sorgfältig von salpetriger Säure befreit, welche bekanntlich dieselbe Umwandlung hervorruft. Salpetersäure von der angegebenen Stärke wirkt in der Kälte auf Elaïdinsäure nicht ein. Aber konzentrierte Salpetersäure zersetzt sie nach längerem Kochen. *Kn.*

---

[1]) Chem. News 80, 252; vergl. JB. f. 1898, S. 1010.

M. Emeljanow u. A. Albitzki. Über Elaïdinsäureanhydrid [1]). — Nach dem schon beschriebenen Verfahren [2]) wird *Elaïdinsäureanhydrid* dargestellt. Es schmilzt bei 49 bis 51,5° und erstarrt bei 46 bis 44°. Auch das entsprechende Amid wird durch Einleiten von trockenem Ammoniak ins Anhydrid hergestellt. Das aus Äther umkristallisierte Produkt schmilzt schon bei 76,5 bis 78° und enthält noch Ammoniumsalz der Elaïdinsäure beigemengt, das gemäß folgender Reaktion entstanden ist: $(C_{18}H_{33}O)_2O + 2NH_3 = C_{18}H_{33}ONH_2 + C_{18}H_{33}(NH_4)O_2$. Erst durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und durch Kochen mit Wasser und HCl erhält man beim Umkristallisieren das reine Amid vom Schmelzp. 93 bis 94° und Erstarrungsp. 89,5°. Auch die Analyse stimmt mit der Formel $C_{18}H_{33}ONH_2$ genau überein. *Lj.*

W. Fahrion. Notiz über die Ölsäure [3]). — In einer unter der Bezeichnung „Acidum oleïnic. puriss." bezogenen Ölsäure fanden sich „unverseifbare" Bestandteile, deren analytischer Befund mit den für Ölsäure berechneten Zahlen übereinstimmte. *Kn.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

Edmund C. Shorey. Glycolsäure, eine der Säuren des Zuckerrohres [4]). — Verfasser wies nach, daß das hauptsächlichste Amin des Zuckerrohres das Glycocoll ist. Bei zufälligem Eintropfen von konzentrierter Salpetersäure in Zuckerrohrsaft, der durch Bleiessig geklärt war, schied sich *glycolsaures* Blei ab. Der mögliche Einwand gegen die Annahme des Vorkommens von fertiger Glycolsäure in Zuckerrohr, daß dieselbe erst aus dem Glycocoll durch salpetrige Säure entstanden sei, wurde durch Vermischen des Saftes mit Kupferhydroxyd, Zersetzung des Niederschlages durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates zur Kristallisation, wobei 75 bis 80 Proz. der Gesamtacidität des Saftes an Glycolsäure erhalten wurden, entkräftet. Verfasser hält es für möglich, daß die im Zuckerrohr vermeintlich gefundene Äpfelsäure und Aconitsäure nur Glycolsäure gewesen seien, und bespricht sodann die Bedeutung, welche die leicht zersetzliche Glycolsäure möglicherweise für die bei der Verarbeitung des Saftes beobachteten unliebsamen Erscheinungen, wie Überschäumen, Dunkelfärbung u. s. w. haben kann. *S.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 106—107. — [2]) Daselbst, S. 103—106. — [3]) Chemikerzeit. 23, 770. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 45—50.

Berthelot und Delépine. Die Milchsäure[1]. — Thermochemische Daten über die Bildung und Lösungswärme der *Milchsäure*, ihres *Silber-* und *Zinksalzes*, sowie des *Lactids*. Als Endresultat ergibt sich als Bildungswärme der Milchsäure für die:

	gelöste Säure	reine, flüssige Säure
aus dem Silbersalz	+ 163,75 Cal.	+ 162,6 Cal.
„ „ Zinksalz	+ 164,45 „	+ 163,3 „
„ „ Lactid	+ 164,9 „	+ 163,8 „
Mittel	+ 164,3 Cal.	+ 163,2 Cal.

S.

C. Dreher. Über Milchsäure, deren Darstellung und Verwendung in der Textilindustrie[2]. — Unter Verwendung sorgfältig rein gezüchteter Kulturen des Milchsäurebazillus wird Traubenzuckerlösung, der in Höhe von etwa 1 Proz. des Zuckergewichtes phosphorsaures Natrium, Salpeter und Kochsalz als Nährsalze zugesetzt wurden, in Holzbottichen bei 35 bis 40° vergoren. Die entstehende *Milchsäure* wird durch Schlemmkreide neutralisiert. Nach sechstägiger Gärung wird das Ganze mit Dampf aufgekocht und filtriert. Die Lösung wird zunächst in Pfannen eingedampft und dann durch Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wird im Vakuum auf einen Gehalt von 50 Gew.-Proz. konzentriert. Aus 100 kg Kartoffelstärke von 80 Proz. Trockengehalt werden etwa 130 kg 50 proz. Milchsäure gewonnen. In der Wolldruckerei wird die Milchsäure benutzt, weil sie noch besser wie Glycerin die Faser annetzt und in Verbindung mit Schwefelsäure, Weinsäure oder Oxalsäure satte Drucke bedingt. Sie ist ein Lösungsmittel für viele wasserunlösliche Farbstoffe, wie z. B. Induline, Nigrosine, Spritblau u. a. Auch im Ätzdruck wird sie verwendet. *Milchsaure Tonerde* wird als Zusatz bei Oxydationsschwarz benutzt; die Faser wird durch die freiwerdende Milchsäure feucht erhalten, und der Oxydationsprozeß wird dadurch reguliert. Die Hauptverwendung findet die Milchsäure als Reduktionsmittel für Chromsäure beim Beizen von Wolle. *Smdt.*

Wilhelm Beckers in Kempen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Milchsäure aus Abwässern. [D. R.-P. Nr. 104281][3]. — Die in den Abwässern der Konserven-, besonders der Sauerkrautfabriken enthaltene *Milchsäure* wird durch Kalkmilch oder kohlensauren Kalk oder dergleichen neutralisiert und durch Eindampfen das milchsaure Salz zum Auskristallisieren gebracht,

[1]) Compt. rend. 129, 920—926. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 1, 446—448. — [3]) Patentbl. 20, 648.

wobei gleichzeitig die Albuminate in den Abwässern ausfallen oder koaguliert werden können. *Sd.*

Thomas Purdie und James C. Irvine. Das Drehungsvermögen optisch-aktiver Methoxy- und Äthoxypropionsäuren aus aktiver Milchsäure [1]). — Verfasser haben die Methode der Alkylierung von Estern der Oxysäuren mittels Alkyljodiden und Silberoxyd auf linksdrehendes Methyl- und Äthyllactat angewandt und haben Methoxypropionsäure- und Äthoxypropionsäuremethylester erhalten, deren spezifische Drehung bei 20° zu — 95,53° und — 79,69° gefunden wurde. Diese hohen Werte und die Tatsache, daß die Drehungen nach derselben Richtung erfolgen wie die der Lactate, bestätigen die Vermutung, daß die hohe Aktivität der aus dem Silbersalz dargestellten Alkyllactate der Anwesenheit geringer Quantitäten von Alkyloxypropionaten zuzuschreiben ist. Wasserfreie *Methoxy-* und *Äthoxypropionsäure*, wie auch *Methoxypropionsäureäthylester* und *Äthoxypropionsäuremethylester* wurden dargestellt; die molekularen Drehungsvermögen der wasserfreien Säuren waren einander ziemlich gleich, und die der Methoxypropionate höher als die der entsprechenden Äthoxyverbindungen, ein Resultat, das mit einigen früheren Beobachtungen über die Metallsalze der gleichen auf anderem Wege erhaltenen Säuren im Widerspruch zu stehen scheint, nach denen die Methoxypropionate die weniger aktiven sind. Das molekulare Drehungsvermögen der Metallsalze der zwei wie vorher erhaltenen Säuren bestätigte die früheren Beobachtungen. Kurven, die die Abnahme des Drehungsvermögens mit zunehmender Konzentration darstellen, zeigen, daß der die Abnahme bedingende Faktor bei den Methoxyverbindungen einen größeren Einfluß hat als bei den Äthoxyverbindungen, und daß die Differenz bei den Salzen zweiwertiger Metalle stärker hervortritt. Die Drehungen der Säuren in wässeriger Lösung sind geringer als in wasserfreiem Zustande und sind fast konstant in Verdünnung. Es ist möglich, daß die wasserfreien Säuren Molekularaggregate von höherer Aktivität enthalten, als die einzelnen Moleküle oder Ionen und daß die höhere Aktivität der Methoxysäure in wässeriger Lösung im Vergleich zu der Äthoxysäure der Säure zuzuschreiben ist, die gleich den Salzen durch diesen Faktor stärker beeinflußt wird. *Kn.*

K. Auwers. Notiz über α-Methyl-α-oxyisohexylessigsäure [2]). — Durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf eine

[1]) Chem. Soc. J. 75, 483—493; Chem. News 79, 153; vergl. JB. f. 1898, S. 1018. — [2]) Ber. 32, 2573—2575.

ätherische Lösung von Isoamylaceton wurde *α-Methyl-α-oxyisohexylessigsäure*, $C_9H_{18}O_3$, gewonnen (Ausbeute 60 Proz. der Theorie). Sie kristallisiert aus heißem Ligroin in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 77° [1]), ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol sehr leicht, in Ligroin und Wasser schwer löslich. Das kristallisierte *Silbersalz*, $C_9H_{17}O_3Ag$, wird am Licht braun. Charakteristisch ist das *weiße Kupfersalz*. Der *Methylester*, durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methylalkohol und Jodmethyl gewonnen, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch. Er siedet bei 215° bezw. 127° (43 mm). *S.*

G. van der Steen. Über die Vinylglycolsäure (α-Oxybutensäure) und ihre Umwandlungen [2]). — Die *Vinylglycolsäure* [3]), CH_2=CH–CH(OH)COOH, ist noch sehr wenig untersucht, weshalb Verfasser das Studium derselben aufgenommen hat. Ihre Umwandlungen unter dem Einfluß des Natrons und der Salzsäure sind ziemlich verwickelt. Vorläufig wird mitgeteilt, daß durch ersteres mindestens drei kristallisierte Säuren entstehen, eine derselben ist die *Propionylameisensäure* (α-Ketobutansäure), CH_3–CH_2–CO–COOH, welche Claisen und Moritz [4]) nur als Flüssigkeit erhalten haben. *S.*

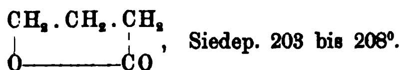
Ketonsäuren.

W. H. Perkin jun. und C. H. G. Sprankling. β-Aldehydopropionsäure und β-Aldehydoisobuttersäure [5]). — Durch vierstündiges Erhitzen von Bromacetal mit Natriummalonester im geschlossenen Rohr auf 130 bis 140° entsteht *Acetalmalonester*, $(C_2H_5O)_2$.CH.CH_2.CH.$(COOAe)_2$, farbloses Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch, Siedep. 151 bis 154° (15 mm), 166 bis 168° (26 mm). — *Acetalmalonsäure*, durch vorsichtiges Verseifen des Esters mit alkoholischer Kalilauge erhalten, sehr leicht in Wasser löslich; Silbersalz: weißer, dicker Niederschlag. Beim Destillieren der Säure tritt Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol ein unter Bildung von *β-Aldehydopropionsäure*, Siedep. 157 bis 161° (15 mm), Phenylhydrazon, weiße Kristalle aus Essigsäure, Schmelzp. 191°. Die β-Aldehydopropionsäure kann auch durch Erhitzen der Acetalmalonsäure mit Wasser auf 180 bis 190° gewonnen werden. Sie reduziert frisch hergestellt Fehlingsche

---

[1]) Perkin gibt den Schmelzp. 66° an. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 302—304. — [3]) Lobry de Bruyn, JB. f. 1885, S. 1362. — [4]) JB. f. 1880, S. 792. — [5]) Chem. Soc. J. 75, 11—19.

Lösung und reagiert schwach mit fuchsinschwefliger Säure. Durch Oxydation mit Luftsauerstoff oder anderen Oxydationsmitteln wird die Aldehydopropionsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit Natriumamalgam reduziert, bildet sie Butyrolacton:



Bei mehrmaligem Eindampfen der β-Aldehydopropionsäure mit Natronlauge bis zur Trockne entsteht Terephtalsäure, die durch ihren Methylester identifiziert wurde. — *β-Aldehydoisobuttersäure* entsteht, wenn man Bromacetal auf Natriummethylmalonester einwirken läßt. Durch Verseifung des dabei zunächst entstehenden Acetalmethylmalonesters wird *Acetalmethylmalonsäure*, $(C_2H_5O)_2 .CH.CH_2.CH(CH_3).(COOH)_2$, erhalten, farbloser, in Wasser löslicher Sirup, deren Silbersalz, ein weißes Pulver, sich am Licht dunkel färbt. Durch Erhitzen der Acetalmethylmalonsäure mit Wasser auf 180° wird endlich die β-Aldehydoisobuttersäure, $CHO .CH_2.CH(CH_3).COOH$, gebildet, welche bei der Oxydation Methylbernsteinsäure liefert. *Kn.*

H. Simonis. Neue Darstellungsweise der Mucobrom- und Mucochlorsäure [1]). — Diese Säuren können direkt aus Furfurol durch Oxydation mit Brom bezw. Chlor erhalten werden: $C_5H_4O_2 + 5Br_2 + 3H_2O = C_4H_2O_3Br_2 + CO_2 + 8HBr$. 5 g Furfurol werden mit 50 g Wasser übergossen und vorsichtig, aber ziemlich schnell, 50 g Brom zugefügt, worauf eine äußerst heftige Reaktion eintritt. Man kocht dann noch 15 Minuten unter beständigem Eintropfen von Brom. Beim Erkalten erstarrt die stark konzentrierte Flüssigkeit zu einem Kristallbrei von *Mucobromsäure*, die aus siedendem Wasser umkristallisiert wird. Schmelzp. 122 bis 123°, nach dem Umkristallisieren aus Äther-Ligroin (große, wasserklare Kristalle) bei 125°. Kristallsystem monoklin. Die Ausbeute ist fast quantitativ (12 g). — *Mucochlorsäure* wird durch Erwärmen von Furfurol mit roher Salzsäure und 5 Mol. Braunstein und Ausäthern gewonnen. Sie kristallisiert aus Äther-Ligroin ebenfalls in wasserklaren, großen Prismen vom Schmelzp. 127° und ist mit der Mucobromsäure isomorph. *S.*

E. E. Blaise. Allgemeine Methode der Synthese von Ketonsäuren [2]), sowie die folgende Abhandlung: Neue Synthese der Lävulinsäure [3]) und die weiteren desselben Verfassers: Synthese

---

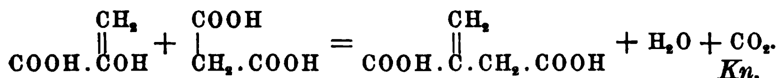
[1]) Ber. 32, 2084—2086. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 641—647. — [3]) Daselbst, S. 647—650.

der β,β-Dimethyllävulinsäure[1]) und: Synthese der γ,γ-Dimethylhexanonsäure, $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CO_2H$[2]), sind ausführlichere Darlegungen der S. 996 besprochenen Untersuchung über die Esterchloride zweibasischer Säuren. *S.*

Karl Garzarolli-Thurnlackh. Über die Einwirknng von Brenztraubensäure auf Malonsäure (Synthese der Itaconsäure[3]). — Bei der Reaktion von Brenztraubensäure mit Malonsäure entsteht *Itaconsäure* und höchst wahrscheinlich auch Citramalsäure neben einer anderen Säure von gleicher Zusammensetzung. Die Bildung von Citraconsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Zur Klärung der Bildung der Itaconsäure aus Malonsäure und Brenztraubensäure muß man die Annahme machen, daß diese auch in der Enolform reagieren, bezw. vorhanden sein kann. Die Bildung der Brenztraubensäure aus Weinsäure erklärt sich so, daß diese unter Abspaltung von Kohlendioxyd Glycerinsäure bildet, welche unter Austritt von Wasser in α-Oxyacrylsäure übergeht. Durch deren Umlagerung entsteht die Brenztraubensäure. Die Möglichkeit der Bildung der Enolform ist also hier gegeben. Gegen die Enolform der Brenztraubensäure hat sich R. Schiff[4]) ausgesprochen, und zwar deshalb, weil weder die Säure, noch ihr Additionsprodukt mit Benzalanilin in Benzollösung durch ätherische Ferrichloridlösung gerötet werden und weil bei der Bereitung derselben kein Natriumalkylat verwendet wird. Auch Brühl[5]) nimmt auf Grund optischer Versuche die Ketoform an. Es wird aber in derselben Versuchsreihe auch dem Acetessigester die Ketoform zugeschrieben, die nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse gerade die unbeständige zu sein scheint. Da vorausgesetzt werden konnte, daß in der Brenztraubensäure nur wenig α-Oxyacrylsäure enthalten sein werde, so wurde die Ferrichloridprobe in folgender Weise angestellt: Frisch bereitetes, mit Kohlendioxyd von anhaftendem Chlor befreites Ferrichlorid wurde in absolutem Äther gelöst und von dem ausgeschiedenen fleischfarbenen Niederschlage rasch abfiltriert. Ein Teil dieser Lösung wurde mit dem mehrfachen Volumen Äther verdünnt und gleiche Mengen in drei gleichweite Probiergläser verteilt. Zu einem Teile der Ferrichloridlösung wurden zehn Tropfen Brenztraubensäure, zum zweiten zehn Tropfen des Esters hinzugefügt, während der dritte zum Vergleich benutzt wurde. Zur Beobachtung der Färbung

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 715—719. — [2]) Daselbst, S. 719—722. — [3]) Wien. Akad. Ber. 108, 201—213; Monatsh. Chem. 20, 467—479. — [4]) Ber. 31, 603; JB. f. 1898, S. 1028. — [5]) J. pr. Chem. [2] 50, 140; JB. f. 1894, S. 726.

in Benzollösung wurde ätherische Ferrichloridlösung mit dem mehrfachen Volumen Benzol versetzt und im übrigen wie oben verfahren. Blickte man nun der Längsachse nach durch die etwa 5 cm hohe Flüssigkeitsschicht, so ließen sich deutlich verschiedene Farben unterscheiden: Die ätherische Ferrichloridlösung war ohne Zusatz lichtgelb mit grünem Stich; mit der Säure war sie deutlich rot, nach einer halben Stunde deutlich verstärkt; mit Ester versetzt war sie ebenfalls deutlich rot, etwas schwächer als mit der Säure, nach einer halben Stunde hatte sich ein Niederschlag ausgeschieden, während die Flüssigkeit stark rot war. Die ätherische Ferrichloridlösung in Benzol zeigte sich ohne Zusatz lichtgelb; mit Säure trat schwache Rotfärbung ein, nach zwölf Stunden war die Benzollösung farblos und am Boden fand sich ein rotbrauner Tropfen; mit Ester trat Trübung, aber keine Rotfärbung ein. Die schwächere Färbung erklärt sich aus der geringen Löslichkeit der Säure in Benzol. Ein Kontrollversuch mit Acetessigester ergab eine intensivere, mehr kirschrote Färbung. Die Schiffsche Base, $C_{16}H_{13}NO_2$, das Kondensationsprodukt der Brenztraubensäure mit Benzilidenanilin, gab in Benzollösung in gleicher Weise geprüft ebenfalls eine deutliche Rotfärbung. Läßt man die Ferrichloridprobe als Reaktion für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in der Verkettung $\leftarrow$CO.C(OH):C$\rightarrow$ gelten, so ergibt sich aus den Versuchen, daß in der benutzten Brenztraubensäure *α*-Oxyacrylsäure vorhanden war, d. h. daß sie ein Gemisch von Keto- und Enolform war, welches aber von der letzteren nur geringere Mengen enthalten haben dürfte. Der Gegenwart der *α*-Oxyacrylsäure dürfte nun die Itaconsäure ihre Entstehung verdanken und man kann sich ihre Bildung im Sinne der folgenden Gleichung denken:



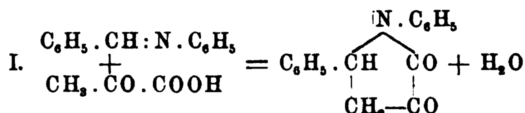
$$\underset{\text{COOH.COH}}{\overset{CH_2}{\|}} + \underset{CH_2.\text{COOH}}{\overset{\text{COOH}}{|}} = \underset{\text{COOH.C.}CH_2.\text{COOH}}{\overset{CH_2}{\|}} + H_2O + CO_2.$$

Kn.

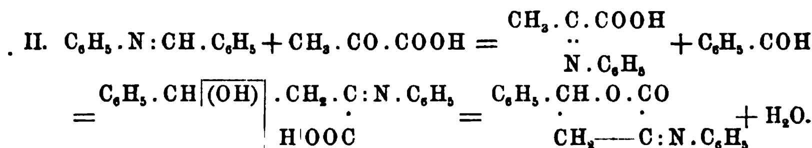
Karl Garzarolli-Thurnlackh. Über die Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäure und ihren Äthylester[1]). — Bei der Einwirkung von Benzylidenanilin auf Brenztraubensäureester und Brenztraubensäure in verschiedenen Lösungsmitteln entsteht in allen Fällen die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$, die fast stets das Hauptprodukt bildet. Benzylidenanilin wirkt auf Brenztraubensäure gerade so, wie ein Gemisch seiner Komponenten. — Die Reaktion zwischen Brenztraubensäureester und Benzalanilin ver-

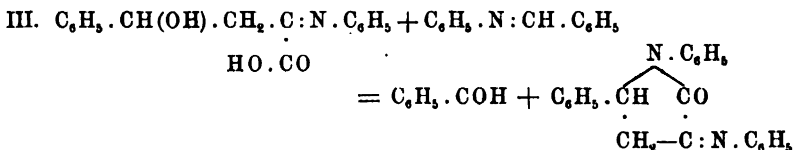
[1]) Wien. Akad. Ber. 108, 214—221; Monatsh. Chem. 20, 480—487.

läuft demnach in ganz anderer Weise, als nach den Angaben von Schiff[1]) bezüglich der Einwirkung der entsprechenden Säure erwartet werden durfte; es entstand vielmehr jene Verbindung, welche von Doebner[2]) durch die Einwirkung von Anilin auf die ätherische Lösung eines Gemisches von Brenztraubensäure und Benzaldehyd erhalten worden ist. Die Bildung der Schiffschen Base, $C_{16}H_{13}NO_2$ (von Schiff aus Brenztraubensäure und Benzalanilin in benzolischer Lösung dargestellt), verläuft nach folgender Gleichung:



Von der Brenztraubensäure ist bekannt, daß sie die Phenylhydrazone der Aldehyde und der γ-Ketonsäuren unter Bildung von Brenztraubensäurephenylhydrazonen zu spalten vermag. In ähnlicher Weise dürfte sie sich auch Benzylidenanilin gegenüber verhalten. Unter dieser Voraussetzung dürfte sich zuerst die Anilbrenztraubensäure bilden, die sich mit dem abgeschiedenen Benzaldehyd zur α-Anil-γ-Oxyphenylbuttersäure vereinigen würde. Diese Säure könnte einerseits ein Lacton bilden, das die Zusammensetzung des Schiffschen Körpers hätte, andererseits sich mit dem Benzalanilin unter Abscheidung von Benzaldehyd zu einem Anilid verbinden, das unter Wasseraustritt den Doebnerschen Körper liefern würde, wie folgende Gleichungen andeuten:





(Doebnersche Substanz) 1-Phenyl-3-Anil-4-Keto-N-Phenylpyrrolidin.

Es ist aber auch möglich, daß das Lacton mit dem Benzalanilin unter Abspaltung von Benzaldehyd die Verbindung $C_{22}H_{18}N_2O$ liefern könnte. Da die Reaktion zwischen Benzalanilin und Brenz-

---

[1]) Ber. 30, 601; 31, 1306; JB. f. 1897, S. 2392; f. 1898, S. 1024. — [2]) Ann. Chem. 242, 290; JB. f. 1887, S. 2100.

traubensäure stets zur Bildung des Doebnerschen Körpers führt, so ist es sehr wahrscheinlich, daß der Reaktionsverlauf nach den Gleichungen II und III stattfindet, unter bestimmten Umständen aber auch nach Gleichung I vor sich gehen kann und dann die Entstehung der Schiffschen Verbindung zur Folge hat. *Kn.*

Heinrich Goldschmidt und Lazar Oslan. Zur Kenntnis des Acetessigesters [1]). — Die Verseifung eines Esters durch ein Alkali ist im allgemeinen eine Reaktion zweiter Ordnung, d. h. bei Anwendung äquivalenter Mengen beider Stoffe ist die zur Umsetzung eines bestimmten Bruchteils derselben nötige Zeit proportional der Konzentration der angewandten Stoffe. Dagegen ist die *Verseifung des Acetessigesters* eine *Reaktion erster Ordnung*, d. h. sie verläuft stets mit derselben Geschwindigkeit, unabhängig von der Konzentration und dem Verhältnis von Ester und Alkali. Hieraus kann man schließen: 1. Der Acetessigester ist in wässeriger Lösung eine so starke Säure, daß er mit 1 Äqu. Alkali fast vollständig in Natracetessigester übergeht; nur ein ganz kleiner Teil dieses Salzes ist hydrolytisch zerfallen. 2. Die Verseifung des Acetessigesters erfolgt (fast) ausschließlich, indem der freie Acetessigester sich mit dem freien Alkali umsetzt. Der Natracetessigester, die Hauptmasse des Reaktionsgemisches, wird von Alkali nicht merklich angegriffen. 3. Das Verseifungsprodukt, das acetessigsaure Natrium, vermag in wässeriger Lösung nicht ein zweites Natriumatom in merklicher Menge zu einem sekundären Salz zu binden. Bezüglich der Beweise dieser Sätze muß auf die Abhandlung verwiesen werden. Erwähnt sei noch, daß die Affinitätskonstante des Acetessigesters nach Leitfähigkeitsbestimmungen bei 25° zu $K_1 = 0{,}63 \times 10^{-7}$ gefunden wurde. Er ist danach eine stärkere Säure als Phenol und kommt dem o-Kresol [mit $K_1 = 0{,}42 \times 10^{-7}$] [2]) nahe. *S.*

Wilhelm Wislicenus. Über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Konstitution des Acetessigesters und ähnlicher Substanzen [3]). — Verfasser hat schon bei früheren Untersuchungen über die Isomerie des Formylphenylessigesters [4]) beobachtet, daß das Lösungsmittel starken Einfluß auf die Konstitution des gelösten Esters besitzt; so ist in Benzollösung kurze Zeit nach der Lösung fast nur die Enolform vorhanden, kenntlich an der Eisenchloridreaktion, während Alkohol und andere Lösungsmittel von „dissoziierender Kraft“ die Enolform immer mehr zurückdrängen. Er gibt nun ein Ver-

---

[1]) Ber. 32, 3390—3399. — [2]) JB. f. 1890, S. 61. — [3]) Ber. 32, 2837—2840. — [4]) JB. f. 1896, S. 830 u. 1282.

fahren an, um mittels der Eisenchloridreaktion diesen Einfluß colorimetrisch festzustellen. Alle Lösungen wurden mit gleich konzentrierten und gleich alten äthylalkoholischen verglichen, nachdem sie mehrere Tage gestanden hatten (nach acht Tagen traten nur noch kleine oder gar keine Änderungen ein) und wurden unmittelbar vor dem Eisenchloridzusatz mit Alkohol verdünnt. Z. B. wurden zum Vergleich der Benzollösung mit der alkoholischen von jeder 2 ccm abgemessen, der alkoholischen noch 2 ccm Benzol zugefügt und dann beide mit Alkohol auf 10 ccm verdünnt; sie unterscheiden sich dann voneinander in nichts als durch den Zustand, in welchen der gelöste Ester beim Verweilen in den ursprünglich verschiedenen Solventien versetzt war. Das Verfahren von Traube[1]) muß dagegen zu Irrtümern führen, weil bei demselben das Lösungsmittel gar nicht Zeit hat, eine Wirkung zu äußern. Die colorimetrische Messung muß unmittelbar nach dem Eisenchloridzusatz gemacht werden, weil nach einiger Zeit alle Lösungen die gleiche Farbe annehmen. Die Zahlen in der folgenden Tabelle bedeuten Schichthöhen, welche mit der Schicht 1 der äthylalkoholischen Vergleichslösung gleiche Farbintensität zeigen. Je größer die Zahl, desto schwächer die Färbung, desto weniger Enol enthält mithin die Lösung. Zwischen diesen Zahlen und dem Mengenverhältnis der Formen besteht jedoch keine Proportionalität.

Lösungsmittel	Formylbernsteinsäureester CHO CH-CH_2-COOAe $COOC_2H_5$	Formylphenylessigester CHO CH-C_6H_5 $COOC_2H_5$	Formylmalonester[2]) CHO CH.$COOC_2H_5$ $COOC_2H_5$	α-Phenylacetessigester[3]) CO-CH_3 CH-C_6H_5 $COOC_2H_5$	Acetessigester[4]) CO-CH_3 CH_2 $COOC_2H_5$
Methylalkohol .	∞[5])	1,81	1,24	1,14	1,03
Äthylalkohol .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Äther	0,49	0,56	—	0,95	0,96
Benzol	0,24	0,46	0,80	0,88	0,92

Die colorimetrische Untersuchung ist also ein Mittel, die Neigung der tautomeren Substanzen zur Isomerisation (Desmotropie) systematisch zu untersuchen und auch dann festzustellen, wenn die beiden Formen nicht isolierbar sind. S.

[1]) Ber. 29, 1715. — [2]) Nach Claisen richtiger als Oxymethylenmalonester aufzufassen. — [3]) W. Beckh, Ber. 31, 3160. — [4]) Benzoylessigester gibt fast dieselben Zahlen. — [5]) D. h. die methylalkoholische Lösung ist farblos.

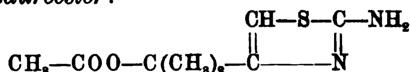
Robert Schiff. Über die isomeren Formen des Benzalbisacetessigesters[1]). — Außer der länger bekannten Ketoform des *Benzalbisacetessigesters* (Schmelzp. 151°) und der von Rabe[2]) aufgefundenen Enolform (Schmelzp. 60°) sind noch stereoisomere Formen denkbar, da sowohl die Ketoform als eine Keto-Enol-Mischform, $\frac{CH_3-CO}{C_2H_5COO}>\overset{\alpha}{C}H-\overset{\alpha}{C}H(C_6H_5)-C<\frac{C(OH)-CH_3}{COOC_2H_5}$, zwei asymmetrische α-Kohlenstoffatome enthält. Drei isomere, bei 150, 134 und 120° schmelzende Formen hat Verfasser schon früher[3]) durch Einwirkung geringer Mengen Natriumäthylat auf alkoholische Lösungen der drei isomeren Benzalanilinacetessigester (Schmelzp. 104, 78 und 95°) erhalten, aber irrtümlich als *Phenylcarbinolacetessigester* beschrieben, welcher fast dieselbe prozentuale Zusammensetzung hat. Die erste Form (Schmelzp. 150°) ist identisch mit der gewöhnlichen Ketoform und entsteht aus allen übrigen mit Essigsäureanhydrid. Alle drei Formen bilden sich auch gleichzeitig bei der Synthese aus 2 Mol. Acetessigester, 1 Mol. Benzaldehyd und Piperidin oder Dipropylamin in alkoholischer Lösung und scheiden sich nacheinander aus dem Gemische aus. Die alkoholische Lösung dieser drei Formen gibt mit wässerigem Eisenchlorid erst gar keine, nach längerer Zeit eine rotviolette Färbung, und zwar zuerst der bei 120°, dann der bei 134°, endlich der bei 151° schmelzende Ester. Bildungsweisen und Verhalten dieser drei Formen werden dann noch näher beschrieben. Eine vierte, bei 142 bis 143° schmelzende Form erhielt Verfasser, indem er das Dinatriumsalz des bei 151° schmelzenden Esters erst mit Essigsäure zersetzte und dann sogleich Salzsäure zufügte[4]). Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Benzolligroin wird der Schmelzpunkt nicht geändert, aus siedendem Weingeist dagegen in den des gewöhnlichen Esters (151°) verwandelt. Die letzte, leicht löslichste Fraktion, die aus dem durch Synthese gewonnenen Gemisch (s. oben) erhalten wird, schmilzt zwischen 90 und 112° und konnte bisher nicht weiter getrennt werden. *S.*

M. Conrad und R. Gast. Über Cyandimethylacetessigester[5]). — Eine ätherische Lösung von γ-Bromdimethylacetessigester setzt

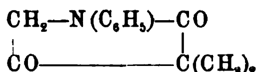
---

[1]) Ber. 32, 332—337. — [2]) Ber. 32, 84. — [3]) JB. f. 1898, S. 1028. — [4]) Beim Neutralisieren mit Essigsäure allein wird die Ketoform (151°) erhalten, beim Eingießen in überschüssige Schwefelsäure, wie Rabe fand und der Verfasser bestätigte, die anfangs flüssige Enolform. — [5]) Ber. 32, 137—145; nach den angegebenen Formeln ist hierunter durchweg der Methylester zu verstehen; vergl. JB. f. 1898, S. 1039 und W. T. Lawrence, folgendes Referat.

sich mit wässeriger Lösung von Cyankalium langsam um unter Bildung von *γ-Cyandimethylacetessigester*, $CN-CH_2-CO-C(CH_3)_2$ $COOCH_3$, einer öligen, bei 228 bis 235° unter teilweiser Zersetzung siedenden Flüssigkeit, deren alkoholische Lösung nicht mit Eisenchlorid und Kupferacetat reagiert. Mit wässeriger Thioharnstofflösung gibt der Ester denselben bei 166° schmelzenden *Amidothiazylisobuttersäureester*:



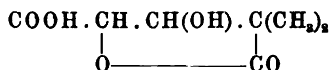
der auch aus γ-Bromdimethylacetessigester entsteht. Durch Umsetzung des Cyanesters mit Piperidin wird *Piperidyldimethylacetessigester*, $C_5H_{10}N-CH_2-CO-C(CH_3)_2-COOCH_3$, erhalten, ein farbloses, bei 265 bis 275° übergehendes Öl von stark alkalischer Reaktion, das sich mit Jodmethyl zu einem bei 169 bis 170° schmelzenden *Jodmethylat*, $C_{13}H_{24}NO_3J$, verbindet. Dieselbe Verbindung bildet sich aus Bromdimethylacetessigester und Piperidin. Anilin verbindet sich mit Cyandimethylacetessigester unter Entwickelung von Blausäure zu *Anilidodimethylacetessigester*, C_6H_5NH $-CH_2-CO-C(CH_3)_2COOCH_3$, der in Methylalkohol und *Phenyldimethylketopyrrolidon*:



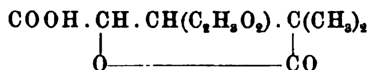
zerfällt. Während sich demnach Cyan- und Bromdimethylacetessigester in ihren Reaktionen gleich verhalten, gibt Bromessigester mit Anilin und Piperidin Phenylamidoessigester bezw. Piperidylessigester, Cyanessigester dagegen mit Anilin Cyanacetylanilin, mit Piperidin Cyanacetylpiperidin. — Durch Erhitzen des Cyandimethylacetessigesters mit konzentrierter Salzsäure (anderthalb bis zwei Stunden auf 130 bis 140°), verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume konzentrierter Säure und Wasser zwei bis drei Stunden auf 140°) oder Barytwasser wird eine bei 214° schmelzende Säure, $C_7H_{10}O_5$, erhalten. Lawrence faßt dieselbe als αα-Dimethyl-β-oxyglutaconsäure, $COOH-C(CH_3)_2-C(OH)=CH-COOH$, auf, wogegen freilich ihre Beständigkeit gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Kaliumpermanganat spreche. Da sie einbasisch ist, aber bei längerem Erhitzen mit Barytwasser ein Salz $C_7H_{12}O_6Ba$ gibt, das beim Ansäuern sofort wieder die Säure $C_7H_{10}O_5$ liefert, außerdem auch ein Acetat, $C_7H_9O_5 . C_2H_3O$, gibt, so ist sie als *Monolacton der α,α-Dimethyl-β,γ-dioxyglutarsäure*, $COOH-CH-CH$ $(OH-C(CH_3)_2-CO$ (Lactonbrücke —O— von CH zu CO), aufzufassen. Zur Erklärung ihrer Bildung

wird angenommen, daß sich der Cyandimethylacetessigester zuerst mit Wasser zu einer Verbindung, $CN-CH(OH)-CH(OH)-C(CH_3)_2$ $COOCH_3$, vereinigt. Das Lacton kristallisiert aus heißem Wasser bei langsamem Erkalten in großen, wasserhellen Prismen, schmilzt bei 214° und siedet unter partieller Zersetzung bei 320 bis 330°, löst sich leicht in siedendem Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, weniger in Äther, kaum in Petroläther. *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_5)_2Ca + 4H_2O$, weiße, warzenförmig gruppierte Nadeln. *Baryumsalz*, $(C_7H_9O_5)_2Ba$ (bei 100° getrocknet), wird aus der sirupösen Lösung durch Alkohol und Äther gefällt. Das kristallinische *Silbersalz*, $C_7H_9O_5Ag$, ist ebenfalls in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* der Dioxydimethylglutarsäure, $C_7H_{10}O_6Ba$ (s. oben), ist kristallinisch, schwer löslich. Das *Anilinsalz der Lactonsäure*, $C_{13}H_{17}NO_5$, schmilzt bei 141°. Das *Acetat der Lactonsäure*, durch Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid erhalten, kristallisiert aus Wasser in harten, bei 135° schmelzenden Kristallen, in Alkohol und Äther leicht löslich. Mit Cu-, Zn- und Ag-Salzen gibt die Lösung des Ca-Salzes keine Fällung. Durch Jodwasserstoffsäure wird die Säure zu dem *Lacton der Oxydimethylglutarsäure*, $COOH-CH-CH_2-C(CH_3)_2-CO$ (CH und C durch –O– verbunden, CH und CO ringgeschlossen), reduziert. Aus der mit Baryumcarbonat neutralisierten und konzentrierten Lösung wird durch Alkohol und Äther das *Baryumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ba$, gefällt. *S.*

William Trevor Lawrence. Hydrolyse von γ-Cyaniden disubstituierter Acetessigester [1]). — *γ-Cyandimethylacetessigsäuremethylester*, $CN.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOCH_3$, aus γ-Bromdimethylacetessigsäuremethylester und Cyankalium, Siedep. 126 bis 128° (18 mm), liefert bei der Behandlung mit trockenem Chlorwasserstoff *α,α-Dimethyl-α′,β-dioxyglutarsäure*, aus der durch Reduktion das Lacton:



entsteht, *α,α-Dimethyl-α′,β-oxyglutarlactonsäure*, Schmelzp. 213 bis 214°, aus Wasser; Dimethylester, Nadeln, Schmelzp. 104°, Siedep. 285°; Äthylester, Schmelzp. 49°, Siedep. 169 bis 170° (18 mm); Acetylverbindung:



---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 417—423.

Schmelzp. 136°; Benzoylverbindung, Schmelzp. 209°. *α,α-Dimethyl-α'-oxyglutarsäurelacton* entsteht bei der Reduktion von Dimethyldioxyglutarsäurelacton mit rauchender Jodwasserstoffsäure, Prismen, Schmelzp. 152°; Methylester, Schmelzp. 69°; *γ-Brommethyläthylacetessigester*, Siedep. 164° (75 mm); *γ-Cyanmethyläthylacetessigester*, Siedep. 138° (35 mm); *α,α-Methyläthyl-β,γ-dioxyglutarsäurelacton*, Schmelzp. 165°; *γ-Bromdiäthylacetessigester*, Siedep. 164° (75 mm); *γ-Cyandiäthylacetessigester*, Siedep. 158° (75 mm); *α,α-Diäthyl-α', β-dioxyglutarsäurelacton*, Schmelzp. 159°. *Kn.*

M. Conrad. Über die Bildung von Olefindicarbonsäuren aus zweifach gebromten Acetessigestern [1]. — Der Verfasser erörtert die Unterschiede im Verhalten der *gebromten monosubstituierten Acetessigester* von dem der disubstituierten und die verschiedenen Erklärungen, welche für die Bildung der Mesaconsäure (Demarçays Oxytetrinsäure) aus Dibrommethylacetessigester aufgestellt worden sind. Er entscheidet sich für die Annahme, daß alle Aldehydsäuren von der Formel HCO–CO–CHR–COOH bezw. HCO–C(OH) =CR–COOH (eine solche kann aus der dibromierten Säure $HCBr_2$ –CO–CHR–COOH entstehen) nach einer ganz allgemeinen Reaktion in ungesättigte zweibasische Säuren HOCO–CH=CR–COOH übergehen, analog der von Faworsky [2] nachgewiesenen Bildung ungesättigter einbasischer Säuren aus 1,1-Dichlor-2-ketonen bei der Einwirkung von Kaliumcarbonatlösung. In derselben Weise läßt sich, wie Gast feststellte, Dibromacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Baryumcarbonat, dann Barythydrat in Aconitsäure überführen, $CHBr_2–CO–CH(COOC_2H_5)–CH_2(COOC_2H_5) + 3H_2O = COOH–CH=C(COOH)–CH_2–COOH + 2HBr + 2C_2H_5OH$. Die *Dibromacetbernsteinsäureester* wurden aus Acetbernsteinsäureester durch Eintropfen der berechneten Brommenge gewonnen. Die *Aconitsäure* schmolz nach der Fällung aus ihrer ätherischen Lösung durch Petroläther bei 191 bis 192°. In derselben Weise werden sich auch Olefintri- und -tetracarbonsäuren erhalten lassen. *S.*

Elmer P. Kohler. Die Reaktion zwischen aliphatischen Sulfocyanaten und Metallderivaten des Acetessigesters und analoger Substanzen [3]. — Die *aliphatischen Sulfocyanate* reagieren in glatter Weise mit einer Anzahl von Substanzen unter Eliminierung oder Ersetzung der Cyangruppe. Die wichtigsten dieser Reaktionen sind folgende:

---

[1] Ber. 32, 1005—1008; vergl. Ssemenoff, J. russ. phys.-chem. Ges. 30, 1009. — [2] JB. f. 1895, S. 1263. — [3] Amer. Chem. J. 22, 67—80.

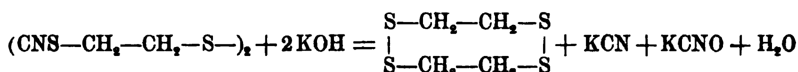
I. $2 C_2H_5SCN + 2 Na = (C_2H_5S)_2 + 2 NaCN$.
II. $2 C_2H_5SCN + K_2S = (C_2H_5S)_2 + KCN + KSCN$.
III. $2 C_2H_5SCN + 2 KOH = (C_2H_5S)_2 + KCN + KCNO + H_2O$.
IV. $C_2H_5SCN + 2 NaSH = C_2H_5SNa + NaCN + H_2S$.
V. $C_2H_5SCN + NaSC_2H_5 = (C_2H_5S)_2 + NaCN$.

In allen diesen Fällen tritt also die Cyangruppe an das Metall. Anders bei den *Metallderivaten der Ketonsäureester*, die das Metall als Mercaptid abspalten, während das Cyan substituierend in den Ester eintritt, z. B. $CH_3.CO.CNa(C_2H_5)COOC_2H_5 + C_2H_5SCN = CH_3.CO.C(CN)(C_2H_5)COOC_2H_5 + C_2H_5SNa$. Ist das resultierende Mercaptid in dem benutzten Lösungsmittel löslich, so reagiert es sogleich auf weiteres Sulfocyanat nach Gleichung V. Enthält der cyansubstituierte Ester noch durch Metall ersetzbaren Wasserstoff, so zersetzt er, als stärkere Säure, einen Anteil des angewendeten Esters, so daß z. B. mit Natriumacetessigester in absolutem Alkohol die Reaktion $2 CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + 2 C_2H_5SCN = CH_3.CO.CNa(CN)COOC_2H_5 + CH_3.CO.CH_2COOC_2H_5 + (C_2H_5S)_2 + NaCN$ verläuft. Weitere Komplikationen treten dadurch ein, daß die Natriummercaptide verseifend auf die ursprünglichen Ester und ihre Cyanderivate einwirken, so daß von letzteren im günstigsten Falle 65 Proz. der nach vorstehenden Formeln berechneten Menge gewonnen werden. Viel glatter verlaufen die Reaktionen mit den Kupferderivaten, weil die Kupfermercaptide in organischen Flüssigkeiten unlöslich sind. I. Kocht man gleiche Moleküle Kupferacetessigester und Äthylsulfocyanat in absolutem Alkohol, so scheidet sich hellgelbes Kupfermercaptid ab; aus dem blauen Filtrat scheidet sich nach dem Konzentrieren *Kupfercyanacetessigester*, $(C_7H_8NO_3)_2Cu$, in dunkelgrünen, kleinen Tafeln aus, die bei etwa 250° unter Zersetzung schmelzen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, Benzol, Aceton, Äther, CS_2 sind und (abweichend vom Kupferacetessigester) beim Kochen mit Wasser oder wässerigem Alkohol sich nicht zersetzen. Der daraus durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *Cyanacetessigester* war zuerst ölig, und schmolz nach dem Erstarren bei 26°[1]). Die Mutterlauge des Kupfersalzes enthielt ferner Äthyldisulfid und Acetessigester. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung: $4(CH_3.CO.CH.COOC_2H_5)_2Cu + 4 C_2H_5SCN = 2 [CH_3.CO.C(CN)COOC_2H_5]_2Cu + 4 CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + (C_2H_5S)_2 + 2 C_2H_5SCu$. Methyl-, Propyl-, Isopropyl- und Benzylsulfocyanat verhalten sich

---

[1]) Vergl. Haller und Held, JB. f. 1890, S. 1430.

wie Äthylsulfocyanat. Eine kalte Lösung gleicher Moleküle Kupferacetessigester und Äthylensulfocyanat in absolutem Alkohol scheidet zuerst einen weißen Niederschlag von *Sulfocyanäthylenkupfermercaptid*, $CNS{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}Cu$, dann neben diesem längere Zeit Kristalle von Kupfercyanacetessigester ab, welche von jenem durch Lösen in kochendem Alkohol getrennt werden können. Das Filtrat enthält *Sulfocyanäthyldisulfid*, $(CNS{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-})_2$, ein dickes, farbloses Öl, das auch durch Schütteln des eben erwähnten Mercaptids mit Wasser und Jod erhalten werden kann, $[2\,CNS{-}CH_2 . CH_2{-}SCu + 4\,J = (CNS{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-})_2 + 2\,CuJ_2]$, und durch Erwärmen mit starker Kalilauge in *Äthylentetrasulfid* übergeht:



$$(CNS{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-})_2 + 2\,KOH = \begin{array}{c} S{-}CH_2{-}CH_2{-}S \\ | \qquad\qquad\quad | \\ S{-}CH_2{-}CH_2{-}S \end{array} + KCN + KCNO + H_2O$$

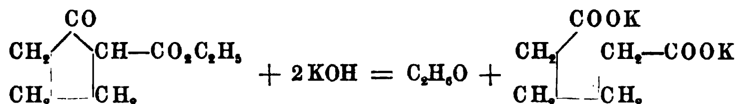
Kocht man Kupferacetessigester mit Sulfocyanäthylen und Alkohol, so wirkt das entstehende Sulfocyanäthyldisulfid auf den Kupferacetessigester ein unter Bildung von Kupfercyanacetessigester und komplizierten, ganz unlöslichen Schwefelverbindungen. Fügt man 1 Mol. Sulfocyanäthylen allmählich zu einer kochenden alkoholischen Lösung von 2 Mol. Kupferacetessigester, so treten beide Sulfocyangruppen in Reaktion; Äthylenkupfermercaptid und Äthylentetrasulfid scheiden sich ab, die Lösung enthält Kupfercyanacetessigester und Acetessigester: $8\,(CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5)_2Cu + 4\,C_2H_4(SCN)_2 = 2\,C_2H_4S_2Cu_2 + (C_2H_4S_2)_2 + 4\,[CH_3 . CO . C(CN) COOC_2H_5]_2Cu + 8\,CH_3 . CO . CH_2 . COOC_2H_5$. 1,2- und 1,3-Disulfocyanpropan reagieren wie Disulfocyanäthan. III. Methylensulfocyanat reagiert auf Kupferacetessigester mit *beiden* Sulfocyangruppen, jedoch erst beim Kochen. Die Lösung enthält dann Kupfercyanacetessigester, während sich ein dunkler Niederschlag, $CH_2S_2Cu_2$ *(Methylenkupfermercaptid)* ausscheidet, der durch konzentrierte Salzsäure in Schwefelwasserstoff, Kupferchlorür und ein hellgelbes *Mercaptid*, $CuS{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}SCu$, zersetzt wird und daher ein Gemenge von diesem Mercaptid und Kupfersulfür ist. IV. Chloräthylsulfocyanat, $Cl{-}C_2H_4{-}SCN$, reagierte auf Kupferacetessigester genau wie Äthylsulfocyanat. V. Die Einwirkung von Sulfocyanäthyl auf Natriumacetessigester ist schon in der Einleitung besprochen. Die beste Ausbeute (60 Proz.) an Cyanacetessigester wird erhalten, wenn man den Natriumacetessigester zwei Wochen mit einer Lösung des Sulfocyanäthyls in absolutem Äther stehen läßt. VI. Die Einwirkung von Sulfocyanäthyl auf Natriumäthylacetessigester ist ebenfalls in der Einleitung erörtert worden, die Ausbeute an Cyanäthylacetessigester beträgt nur 22 Proz.

VII. Chloräthylsulfocyanat reagiert auf Natriumacetessigester anders als auf die Kupferverbindung (siehe IV). Kocht man eine absolutalkoholische Lösung beider Substanzen am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion, entfernt den Alkohol und gießt den Rückstand in Wasser, so scheidet sich ein schweres, braunes Öl aus. Man wäscht dasselbe mit verdünnter Natronlauge, bis diese farblos bleibt und kühlt es dann durch Eis, wobei es erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Petroläther werden farblose, bei 83° schmelzende Tafeln oder Nadeln von *Sulfocyanacetessigester* erhalten, entstanden durch die Reaktion $CH_3.CO.CHNa.COOC_2H_5 + ClC_2H_4SCN = CH_3.CO.CH(C_2H_4SCN)COOC_2H_5 + NaCl$. Der Ester ist in Wasser unlöslich, in Petroläther mäßig, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Er reagiert mit Kupferacetessigester unter Bildung von Kupfercyanacetessigester und Mercaptid. Die wässerige, von dem Öl getrennte und durch Kohle entfärbte Lösung gibt nach dem Konzentrieren eine Kristallisation von Cyanacetessigester, entstanden durch eine zweite Reaktion, die der mit Äthylsulfocyanat eintretenden analog ist. *S.*

L. Bouveault. Synthese von Cyklopentanderivaten mittels des Adipinsäureesters[1]. — Dieckmann[2] hat gezeigt, daß sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Adipinsäureester Cyklopentanoncarbonsäureester bildet, er hat denselben aber nicht isoliert. Verfasser isolierte den Ester folgendermaßen. Adipinsäureester im gleichen Gewicht Toluol gelöst, wird mit 1 Mol. Natrium in großen Stücken zersetzt und in einem Ölbade von 120 bis 140° vier Stunden lang erhitzt, das erkaltete Produkt in überschüssige 10proz. Essigsäure gegossen. Die aufschwimmende Ölschicht enthält Toluol, Cyklopentanoncarbonsäureester und kleine Mengen von unverändertem Adipinsäureester; man schüttelt sie mit überschüssiger 15proz. Kalilauge, die den *Cyklopentanoncarbonsäureester* löst, säuert die alkalische Lösung mit Essigsäure an, zieht mit Äther aus, wäscht den Auszug mit Sodalösung und verdunstet den Äther. Durch Destillation im Vakuum gereinigt, siedet er bei 113° (22 mm), hat $d^0 = 1{,}0976$ und riecht wie Acetessigester. Seine sauren Eigenschaften sind ausgeprägter als die des letzteren. Die *Kalium-* und *Natriumsalze* kristallisieren leicht und werden durch Wasser fast gar nicht dissoziiert. Das durch Fällung erhaltene *Kupfersalz* löst sich sehr leicht und mit violetter Farbe in Chloroform, aus dessen Mischung mit Petroleum es in feinen, grünen Blättchen vom Schmelzp. 183° kristallisiert.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1019—1023. — [2]) JB. f. 1894, S. 940.

Während nach Dieckmann der Cyklopentanoncarbonsäureester durch verdünnte Säuren in Cyklopentanon, Alkohol und Kohlensäure gespalten wird, geht er beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Adipinsäure über:

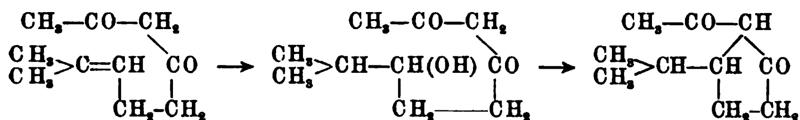


Mit Phenylhydrazinacetat liefert der Ester ein ölförmiges *Hydrazon*, mit Semicarbazid ein in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 143° kristallisierendes *Semicarbazon*, $C_9H_{13}N_3O_3$. Analog dem Natriumacetessigester kann das Na-Salz des Cyklopentanoncarbonesters zu Synthesen dienen; man verwendet auch hier das Natrium in der Form von Natriumäthylat. Der so erhaltene *Methylcyklopentanoncarbonsäureester* ist ein farbloses Öl vom Siedep. 108° (22 mm) und $d^0 = 1{,}0529$. Er ist in Alkalien unlöslich. Sein *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}N_3O_3$, bildet schöne, bei 153° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Kristalle. Durch Salzsäure (am besten im zugeschmolzenen Rohr) wird er in CO_2, Alkohol und *α-Methylcyklopentanon* gespalten, eine Flüssigkeit vom Siedep. 139° und einem etwas an Benzaldehyd erinnerden Geruch. Es gibt eine kristallisierbare Verbindung mit Natriumbisulfit, ein öliges *Oxim* (Siedep. 103° bei 22 mm), das durch Benzoylchlorid und Pyridin in das schön kristallisierende, bei 63,5° schmelzende *Benzoat*, $C_6H_{10}{=}N{-}OCOC_6H_5$, verwandelt wird und ein *Semicarbazon*, das weiße, in Wasser wenig lösliche Kristalle vom Schmelzp. 184° bildet. Das Keton ist schon von Montemartini[1]) beschrieben, der jedoch den Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 171° angibt. Wässerige Kalilösung ist ohne Wirkung auf Methylcyklopentancarbonsäureester, alkoholische verwandelt es unter Öffnung des Ringes in α-Methyladipinsäure (Schmelzp. 60°) oder bei geringerer Menge Alkali in das Kaliumsalz des schwerer verseifbaren *α-Methyladipinsäuremonäthylesters*, $CO_2K{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3)CO_2C_2H_5$. *S.*

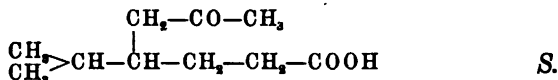
Georges Leser. Über ein Isomeres der Menthoxylsäure[2]). — Acetylmethylheptenon löst sich in 6 Tln. 80proz. Schwefelsäure ohne merkliche Erwärmung. Verdünnt man nach zwei Stunden mit Wasser, neutralisiert und extrahiert mit Äther, so wird eine bei 125 bis 135° (20 mm) siedende Flüssigkeit (80 Proz. des Ausgangsmaterials) erhalten, die ein Gemenge von $C_{10}H_{16}O_2$ und $C_{10}H_{14}O$ zu sein scheint und mit Eisenchlorid die charakteristische Reaktion

[1]) JB. f. 1896, S. 794. — [2]) Compt. rend. 128, 734—736.

der β-Diketone gibt. Nach einstündigem Kochen mit methylalkoholischer Kalilösung und Abtreiben der flüchtigen Anteile mit Wasserdampf wurde beim Ansäuern und Ausäthern eine starke, bei 190 bis 191° (20 mm) siedende Säure, $C_{10}H_{18}O_3$, erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{17}O_3Ag$, kristallisiert aus siedendem Wasser und ist lichtbeständig. Das *Baryumsalz* ist zerfließlich, der *Äthylester* riecht fruchtartig und siedet bei 149° (20 mm). Durch Behandlung mit Hydroxylamin und Überschichten der angesäuerten Lösung mit Ligroin wird eine entsprechende *Oximsäure*, $C_{10}H_{19}NO_3$, erhalten, die aus verdünntem Alkohol in kleinen glänzenden Prismen vom Schmelzp. 98° kristallisiert und sich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther löst. Sie ist isomer mit der 2-6-Dimethyl-3-oximidooctansäure vom Schmelzp. 103° [1]) und der 5-Isopropyl-2-oximidooctansäure [2]) vom Schmelzp. 75 bis 78°. Die Bildung der zugehörigen Ketonsäure (s. oben) erklärt Verfasser durch eine Anlagerung und Abspaltung von Wasser, wie es nachstehende Formeln zeigen:

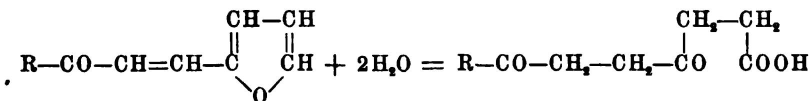


Das so entstandene cyklische β-Diketon wird, wie das Baeyer für Verbindungen dieser Natur gezeigt hat, durch Kalilauge geöffnet unter Bildung der Ketonsäure:



S.

E. A. Kehrer und P. Igler. Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung einbasischer 4-7-Diketonsäuren, $R-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-COOH$ [3]). — Die Kondensationsprodukte von Furfurol und gewissen Ketonen lassen sich durch Öffnung des Furankerns nach dem Verfahren von Marckwald [4]) — Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure — in γ-Diketonsäuren überführen gemäß dem Schema:



[1]) Baeyer, JB. f. 1896, S. 1549. — [2]) Daselbst, S. 1551. — [3]) Ber. 32, 1176—1180. — [4]) JB. f. 1888, S. 1882.

Auf diesem Wege sind die beiden folgenden Säuren dargestellt. I. *Octan-4-7-dionsäure* oder *Acetonyllävulinsäure*, $C_8H_{12}O_4 = CH_3-CO(CH_2)_2-CO(CH_2)_2COOH$, wird erhalten durch zweistündiges Kochen von 10 g nach Claisen u. Ponder[1]) bereiteten Furalacetons, $C_4H_3O-CH=CH-CO-CH_3$, mit 20 g Alkohol und 10 g konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler. Im übrigen wurde, wie bei der Darstellung der 4-7-Dekandiondisäure von Kehrer und Hofacker[2]) verfahren, die Kristalle von einem anhaftenden Öl durch Abpressen befreit und zweimal aus siedendem Äther umkristallisiert. Farblose, glänzende, sechsseitige Blättchen vom Schmelzp. 75 bis 76°, sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Äther und Benzol, kaum in Ligroin. Sie gibt mit Alkali und Jod-Jodkalium reichlich Jodoform, reduziert Fehlingsche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Kaliumpermanganat. Mit Schwefelsäure gibt sie eine gelbe Lösung, die durch wenig Wasser zart himbeerrot und dann durch etwas konzentrierte Kalilauge violett wird. Die wässerige Lösung wird durch etwas Nitroprussidnatrium und einen Tropfen Kalilauge schön rot gefärbt. Kocht man die Säure mit zerflossenem Ammoniumacetat bis zur Gelbfärbung (wenige Sekunden), taucht einen Fichtenspan in die Lösung und befeuchtet ihn dann mit konzentrierter Salzsäure, so tritt die Pyrrolreaktion ein. Die *Alkalisalze* der Säure lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, das *Calciumsalz* ist gut kristallisiert. II. *Phenheptan-4-7-dionsäure* oder *Phenacyllävulinsäure*, $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5-CO(CH_2)_2-CO(CH_2)_2COOH$, wurde in analoger Weise aus dem Furalacetophenon von v. Kostanecki und Podrajansky[3]) bereitet. Sie kristallisiert bei langsamem Erkalten der siedenden wässerigen Lösung in farblosen, mehrere Centimeter langen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 116°, löst sich in kaltem Wasser kaum, in organischen Lösungsmitteln wie Säure I und verhält sich auch wie letztere gegen Jod-Jodkalium, Fehlingsche Lösung, Silberlösung, Nitroprussidnatrium, Permanganat. In Schwefelsäure löst sie sich mit brauner Farbe, die durch Wasser schwach grünlich wird. Durch Kochen mit Ammoniumacetat und Eisessig wird eine schön weinrote Lösung von prächtig blauvioletter Fluorescenz erhalten, die, mit wenig Wasser verdünnt, allmählich kleine, bräunliche, blau fluorescierende

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1049. — [2]) JB. f. 1896, S. 684. — [3]) JB. f. 1896, S. 1684. Die Darstellung des Furalacetophenons läßt sich auf fünf Minuten abkürzen, wenn man die Mischung auf 56 bis 60° erhitzt und dann sofort wieder abkühlt.

Kristalle abscheidet. Der Fichtenspan wird nicht rot, sondern violett gefärbt. *S.*

Henry J. Horstman Fenton und H. O. Jones. Oxalessigsäure [1]). — Bei der Oxydation von Äpfelsäure in Gegenwart von Ferrosalzen wurde eine weiße, kristallinische Substanz von der Formel $C_4H_4O_5$ erhalten, welche sich als freie *Oxalessigsäure* erwies. Das Hydrazon kristallisiert in glänzenden Prismen, und gibt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Phenylpyrazoloncarbonsäure, welche von Wislicenus und Buchner aus den Methyl- und Äthylestern erhalten worden war. Die Säure wurde noch ferner identifiziert durch Darstellung ihres Methylesters und dessen Hydrazon, durch die Farbenreaktion mit Eisenchlorid und durch die Bildung von Brenztraubensäure beim Erhitzen der wässerigen Lösung. *Kn.*

G. Denigès. Über eine sehr empfindliche Reaktion der Acetondicarbonsäure [2]). — Ebenso wie die Ketone der Fettreihe gibt *Acetondicarbonsäure* mit Mercurisulfat eine unlösliche Verbindung von der Formel: $SO_4{<}{}^{Hg-O}_{Hg-O}{>}Hg,\ 2\,CO{<}{}^{CH_2-COO}_{CH_2-COO}{>}Hg$. Man erhält dieselbe, indem man 100 ccm der Quecksilberlösung (5 g HgO, 20 ccm H_2SO_4, 100 g H_2O) zum Kochen bringt und mit einer Lösung von 1 g Acetondicarbonsäure in 125 ccm Wasser vermischt. Man läßt absitzen, wäscht durch Dekantieren und filtriert. Die Verbindung ist weiß, in Salzsäure löslich, in Wasser aber so unlöslich, daß sie sich zum Nachweis der Acetondicarbonsäure eignet. Zu diesem Zwecke versetzt man 5 ccm der zu prüfenden Lösung mit 0,5 ccm der Quecksilberlösung und kocht einmal auf; bei einem Gehalte der Acetondicarbonsäure von 50 mg im Liter tritt die Reaktion schon vor dem Sieden ein, bei 2 mg nach 15 bis 20 Sekunden. Die Trübung tritt so plötzlich ein, daß sich das Verfahren zu einer annähernden quantitativen Bestimmung der Acetondicarbonsäure eignet. In einer nach obigem Verhältnis bei 15 bis 16° hergestellten Mischung tritt die Reaktion bei dem in der ersten Zeile angegebenen Gehalt der Lösung von Centigrammen im Liter nach so viel Sekunden ein, als die zweite Zeile angibt:

cg	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	9	8	7	6	5	4	3
Sek.	5	6	7	8	9	10	12	14	17	28	31	34	37	40	44	50	65

cg	2	1	0,8	0,5	0,2
Sek.	90	150	190	275	$^1/_4$ Stunde.

S.

---

[1]) Chem. News 80, 300. — [2]) Compt. rend. 128, 680—682; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1122.

Frederick W. Dootson. Halogenderivate der Acetondicarbonsäure[1]). — Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Acetondicarbonsäureäthylester entsteht *Tetrachloracetondicarbonsäureäthylester*, farblose, kristallinische Verbindung, Schmelzp. 30 bis 30,5°, zerfällt durch Hydrolyse mit wässeriger Soda oder Pottasche. Durch alkoholische Kalilauge wird sie in Dichlormalonsäure und Dichloressigsäure zerlegt, und mit Ammoniak bildet sie die Amide dieser Säuren. Die Einwirkung von Brom ist der des Chlors sehr ähnlich. *Kn.*

Luigi Sabbatani. Pharmakologische und chemische Studien über die Acetondicarbonsäure und die Citronensäure[2]). — Guareschi hat angenommen, daß in pathologischen Fällen im Organismus *Citronensäure* bis zur Entstehung von Aceton gespalten wird. Verfasser hat an Hunden und Kaninchen festgestellt, wie sich im gesunden Körper Citronensäure und Acetondicarbonsäure verhalten. Letztere zerfällt zum Teil schon im Magen unter Abspaltung von Kohlensäure; im Harn finden sich nur sehr geringe Mengen Aceton und unveränderter Substanz. Auch aus Citronensäure gelangen höchstens sehr geringe Mengen von Ketonsäuren in den Harn, die nicht mehr nachweisbar sind. Der *Nachweis des Acetons neben Acetessigsäure*, *Acetessigester*, *Acetondicarbonsäure* gelang in folgender Weise: Der mit Schwefelsäure angesäuerte Harn wird mit einem geringen Überschuß von Bromwasser versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen sind die Ketonsäuren in unlösliche Bromprodukte übergeführt, das Aceton ist unverändert. Man filtriert, entfernt das Brom mittels Eisenpulver, filtriert nochmals, destilliert und bestimmt das übergegangene Aceton entweder direkt oder nach dem Liebenschen Jodoformverfahren. Nimmt man von demselben Harn zwei Proben und bestimmt in der einen das Aceton vor, in der anderen nach der Bromierung, so erhält man die Acetonmenge, die im Harn vorhanden war, und ebenso die, welche aus den Ketonsäuren durch Zersetzung entstanden ist. Acetessigsäure, Acetessigester und Acetondicarbonsäure scharf zu trennen, gelang nicht. *Smdt.*

Ludwig Wolff. Über die Parabrenztraubensäure[3]). — Böttinger[4]) hat angegeben, daß das schwer lösliche Baryumsalz, welches zuerst Finck durch Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Brenztraubensäure erhalten hatte, das basische

[1]) Chem. Soc. J. 75, 169—172; Chem. News 79, 56. — [2]) Estr. Atti R. Acad. Torino 34; Ref. Chem. Centr. 70, II, 22—23. — [3]) Ann. Chem. 305, 154—165. — [4]) JB. f. 1881, S. 697.

Salz einer von ihm (Böttinger) „*Hydroweinsäure*“ genannten Säure, $C_6H_{10}O_7$, sei, und daß es durch Kohlensäure in das leicht lösliche, neutrale Salz verwandelt würde. Weder Mulder[1]) noch der Verfasser haben die „Hydroweinsäure“ gewinnen können. Letzterer hat vielmehr gefunden, daß das schwerer lösliche Baryumsalz ein Salz der *Parabrenztraubensäure* ist, welche schon Berzelius und Voeckel in Händen hatten. Die Salze dieser Säuren entstehen langsam durch freiwillige Umwandlung der brenztraubensauren Salze in kalter, wässeriger Lösung, schnell durch sehr kleine Mengen gewisser Kondensationsmittel, wie Cyankalium, Ätzkali, Baryt, Ammoniak. Durch größere Mengen dieser Stoffe wird die Kondensation zwar noch beschleunigt, aber es entstehen statt der neutralen die schwer löslichen, basischen Salze, zu denen Fincks Salz gehört. Die *Parabrenztraubensäure*, zu deren Abscheidung sich das schwer lösliche, neutrale Ba- und Pb-Salz am besten eignen, ist eine zweibasische Säure, $C_6H_8O_6 = CH_3-C(COOH)(OH)-CH_2-CO-COOH$; sie geht in freiem Zustande in die entsprechende *Lactonsäure (Ketovalerolactocarbonsäure*, $C_6H_6O_5$ $= CH_3-C(COOH)CH_2-CO-CO$ [Ringschluss über O zwischen C und CO], über. Ein Gemisch beider ist die „sirupförmige Brenztraubensäure“, die durch spontane Zersetzung der brenztraubensauren Salze entsteht. Ob dies auch für diejenige „sirupförmige Säure“ gilt, die beim Stehen oder Erhitzen der *freien* Brenztraubensäure entsteht, ist nicht erwiesen. Verfasser fand in letzterer (auch in der käuflichen Säure) eine gut kristallisierende Säure $C_6H_6O_5$ ($= 2\,C_3H_4O_3-H_2O$), die bei 112 bis 114° (rein bei 116 bis 117°) schmilzt und häufig für Brenzweinsäure gehalten worden ist. Die Parabrenztraubensäure ist höchstwahrscheinlich ein Zwischenprodukt bei der Synthese der Methyldihydrotrimesinsäure[2]). — *Neutrale Salze der Parabrenztraubensäure.* Versetzt man eine mit Baryumcarbonat gesättigte Lösung von 30 g Brenztraubensäure (Siedep. 63 bis 66° bei 15 mm Druck) in 300 g Wasser mit 0,6 g Cyankalium, so beginnt sofort die Ausscheidung des *Baryumsalzes*, $C_6H_6O_6Ba + 3^1/_2 H_2O$, die drei Tage lang fortdauert. Nach näher beschriebener Methode gereinigt wiegt es 50 g = 80 Proz. der Theorie. Es bildet eine weiße, kleinkörnige, etwas hygroskopische Masse Wasserfrei ist es äußerst hygroskopisch. Wie Cyankalium wirkt eine Spur Ätzkali. Durch Kohlensäure wird das Salz nicht ver-

[1]) JB. f. 1893, S. 792; f. 1894, S. 1023; f. 1895, S. 1228. — [2]) Vergl. Wolff, Ann. Chem. 305, 125 ff.

ändert. Es verliert das Kristallwasser im Vakuum. In Berührung mit sehr verdünnter Essigsäure nimmt es ein kreideartiges Aussehen an und enthält nun $4^1/_2$ Mol. Wasser, von denen nur $3^1/_2$ im Vakuum entweichen (das letzte Molekül erst oberhalb 120° unter Zersetzung; Mulders Salz?). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser (schneller mit Alkalien) wird eine gewisse Menge Brenztraubensäure zurückgebildet. In Berührung mit Salzsäure entsteht die Lactonsäure. Das *Calciumsalz*, $C_6H_6O_6Ca + 4H_2O$ (bisweilen $3^1/_2 H_2O$), wird analog dem Baryumsalz erhalten und ist leichter löslich als dieses. Das *Bleisalz* scheidet sich aus einer 10proz. Lösung von Brenztraubensäure durch Zusatz von überschüssigem Bleiacetat ($1:4H_2O$) allmählich ab (aus sehr verdünnter Lösung in kleinen Tafeln) und ist bisher für brenztraubensaures Blei gehalten worden; daher die irrige Angabe Voelckels, daß sich die Brenztraubensäure aus ihren Salzen nicht regenerieren lasse. Ebenso verhält sich Zinkacetat. Beide Salze wirken also — wie auch Cyankalium — durch ihre starke hydrolytische Spaltung wie Basen. Die *freie Parabrenztraubensäure* wurde aus dem Baryumsalz durch Schwefelsäure erhalten und bildet, im Vakuum verdunstet, einen farblosen, zähen Sirup, der allmählich zu einer gelblichen, spröden Masse eintrocknet. Der Sirup besteht jedoch zum größten Teil schon aus der Lactonsäure. Trocken destilliert, verkohlt sie größtenteils, das Destillat enthält eine dickflüssige Säure und sonstige ölige Produkte, aber keine Brenzweinsäure. Durch Alkalien oder Baryt entstehen die Salze der Paratraubensäure, dagegen durch Sättigen mit Carbonaten in der Kälte die sehr leicht löslichen amorphen Salze der *Lactonsäure*. Das *Baryumsalz* der letzteren, $(C_6H_5O_5)_2Ba$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in Flocken gefällt. Bleibt eine konzentrierte Lösung einige Zeit stehen, oder kocht man sie einmal auf, so scheidet sich das schwer lösliche paratraubensaure Salz aus und die vorher neutrale Flüssigkeit reagiert nun stark sauer. Ammoniak oder Barytwasser bewirken diese Umsetzung momentan. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure verhält sich insofern anders, als sie auf dem Wasserbade in einen kristallinischen Körper übergeht und nun mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert. — Erwärmt man die Paratraubensäure (bezw. Lactonsäure) mit konzentrierter Natronlauge, so liefert sie neben Oxalsäure die Methyldihydrotrimesinsäure. *S.*

Ludwig Knorr. Studien über Tautomerie. Dritte Abhandlung. Über isomere Diacylbernsteinsäureester und ihre reciproken

Umwandlungen in homogenen Systemen[1]. — Die Theorie läßt je dreizehn isomere *Diacylbernsteinsäureester* vorhersehen, nämlich zwei optisch aktive und zwei inaktive Ketoformen, ferner drei cis-trans-isomere Doppelenolformen und endlich vier optisch aktive und zwei racemische gemischte Ketoenolformen. Beim *Diacetbernsteinsäureester* sind von den möglichen sieben optisch inaktiven Formen jetzt fünf bekannt. Von diesen fünf Isomeren müssen zwei (β- und γ-Ester) als die beiden optisch inaktiven Ketoformen, zwei weitere (α_1- und α_2-Ester) als Doppelenolformen betrachtet werden, während es von dem fünften Isomeren (α_3-Ester) vorläufig noch unentschieden bleiben muß, ob es als die dritte Doppelenolform oder als eine der beiden inaktiven Ketoenolformen anzusehen ist. Verfasser definierte früher die „tautomeren" Substanzen allgemein als „Gemische isomerer Verbindungsformen, deren Temperatur oberhalb der Stabilitätsgrenzen der einzelnen Bestandteile liegt". Zahlreiche Tautomerieformen sind aber auch im Sinne der bekannten Hypothese Baeyers durch Annahme labiler „Pseudoformen" zu deuten. Um derartige „Pseudomeriefälle" von den unter die frühere Definition fallenden Tautomeriefällen scharf unterscheiden zu können, schlägt Verfasser vor, solche tautomeren Substanzen, welche als Gemische von sich wechselseitig umlagernden Isomeren erkannt worden sind, als „allelotrope" Gemische zu bezeichnen. Die fünf isomeren Diacetbernsteinsäureester liefern in Lösungen nach kürzerer oder längerer Zeit, in der Wärme schneller als in der Kälte, identische allelotrope Gemische. Das Verhältnis von Enol zu Keto nach erreichtem Gleichgewicht erwies sich als abhängig von der Natur des Lösungsmittels (z. B. in Benzol und Chloroform etwa 1:1, in Äther und Ligroin etwa 3 : 7). Nachgewiesen wurden in der ätherischen Lösung nach erreichtem Gleichgewicht die drei Enolformen und die β-Ketoform. Ebenso wie die Lösungen werden die Schmelzflüsse der fünf isomeren Ester oberhalb 90° (Schmelzpunkt von β) nach kürzerer oder längerer Zeit identisch. Aus den Schmelzen können nach erreichtem Gleichgewicht α_1, α_3 und β isoliert werden. Das Gewichtsverhältnis von Keto zu Enol im Gleichgewicht der Schmelzflüsse ist als etwa 2:3 festgestellt worden. Die Stabilitätsgrenzen der fünf Isomeren scheinen mit den Schmelzpunkten zusammenzufallen. Der flüssige α_1-Ester ist demnach überhaupt nicht haltbar. Das frisch dargestellte Öl ver-

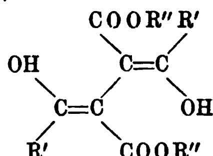
---

[1]) Ann. Chem. 306, 332—393; vergl. über die zweite Abhandlung JB. f. 1898, S. 1046.

wandelt sich auch in starker Kälte langsam in β-Ester. α_2 und γ wandeln sich auch in festem Zustande langsam in β um. Diese Umwandlungen erklären sich aber zweifellos durch geringe anhaftende Spuren von Lösungsmitteln, welche die Umlagerung katalytisch herbeiführen. Wenig über die Schmelzpunkte erhitzt, gehen α_2, α_3 und γ, ebenso wie α_1 in der Kälte in β über. Die Umwandlungen vollenden sich also in dem Sinne α_1, α_2, α_3, $\gamma \longrightarrow \beta$, weil aus all diesen Schmelzen, solange ihre Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes von β bleibt, diese höchstschmelzende Form auskristallisiert und infolge der dadurch bewirkten Gleichgewichtsstörung stets auf Kosten der flüssigen Formen nachgebildet wird. Aus dem gleichen Grunde lassen sich die drei α-Formen und der γ-Ester durch Behandlung mit irgend welchen Lösungsmitteln alle in den am schwersten löslichen β-Ester überführen. Obwohl dieser nicht die relativ beständigste Form im homogenen System ist, fällt derselbe wegen seines relativ hohen Schmelzpunktes und wegen seiner Schwerlöslichkeit dem Experimentator stets in die Hände. Während die Umwandlung der verflüssigten Enolester in den β-Ketoester sehr langsam fortschreitet, läßt sich eine plötzliche Ketisierung der sauren Enolformen in der Weise erzielen, daß man dieselben mit kleinen, zur Neutralisation nicht ausreichenden Mengen basischer Substanzen, wie z. B. Natronlauge, Ammoniak, Aminbasen, am bequemsten Sodalösung durchschüttelt. Das so gewonnene Ketisierungsprodukt enthält die zweite inaktive Ketoform, den γ-Ester, der sich nur auf diesem Wege fassen läßt und von allen fünf Isomeren wohl als das labilste bezeichnet werden darf, weil er wegen seiner großen Umwandlungsgeschwindigkeit sowohl in Lösungen als auch im Schmelzfluß alsbald durch Enolisierung verschwindet. Die Tatsache, daß kleine Mengen Alkali die Enolformen ketisieren, ist deshalb besonders merkwürdig, weil überschüssiges Alkali sehr bald die Ketoformen in Enolsalze umlagert. — Die drei isomeren Dibenzoylbernsteinsäureester bilden ebenfalls im Schmelzfluß und in Lösungen allelotrope Gemische, in denen die Enolform ganz zurücktritt, während die beiden Ketoformen etwa zu gleichen Teilen vertreten sind. Die α-Form erweist sich hier also relativ labiler als die α-Formen des Diacetbernsteinsäureesters. Die ölige Enolform des Dibenzoylbernsteinsäureesters (α-Ester) ist nicht haltbar, sie geht allmählich durch Ketisierung in ein Gemenge gleicher Teile β- und γ-Ester über. Die beiden inaktiven Ketoester (β-Ester, Schmelzp. 128 bis 130°, γ-Ester, Schmelzp. 75°) erleiden beim Schmelzen geringfügige Enolisierung. Man erhält

identische Schmelzflüsse, gleichgültig ob man von β, γ oder α ausgeht. In ganz derselben Weise liefern die drei isomeren Ester beim Erhitzen in Lösungsmitteln auch identische Lösungen, in denen β und γ etwa zu gleichen Teilen, α-Ester nur in Spuren vertreten ist. Man kann also die beiden optisch isomeren Ketoester als etwa gleich stabil, den α-Ester (Enolform) dagegen als relativ labil bezeichnen. — Bei der Betrachtung des Tautomerieproblems muß man vor allem unterscheiden zwischen den festen tautomeren Substanzen einerseits, den flüssigen und gelösten andererseits. Die flüssigen und gelösten tautomeren Substanzen sind im allgemeinen als allelotrope Gemische der desmotropen Isomeren anzusehen. Bezüglich der Mengenverhältnisse im Gleichgewicht werden sich zahlreiche Abstufungen feststellen lassen, ja in besonderen Fällen kann die Menge des einen Isomeren so sehr zurücktreten, daß es praktisch vernachlässigt werden darf. In solchen Grenzfällen werden wir berechtigt sein, den labileren Gemengteil als „Pseudoform" zu bezeichnen. Die „Pseudomerie" stellt nach dieser Auffassung also einen Grenzfall der „Allelotropie" vor. Den festen tautomeren Substanzen müssen wir stets eine bestimmte Struktur zuerkennen. Wie aber das Beispiel des β-Diacetbernsteinsäureesters lehrt, ist es sehr wohl möglich, daß zahlreiche der bekannten desmotropen Formen tautomerer Substanzen gar nicht die relativ beständigeren Formen darstellen, sondern als die schwer löslicheren und hochschmelzenden Formen dem Entdecker zuerst in die Hände gefallen sind. (Folgen einige Beispiele für Allelotropie und Pseudomerie.) — Als „Desmotropie" wird also ein spezieller Fall von Strukturisomerie bezeichnet. Läßt sich die Desmotropie nicht realisieren, so spricht man von „Tautomerie". Die Tautomerie gliedert sich in „Allelotropie" und „Pseudomerie", verursacht durch die relative Unbeständigkeit der desmotropen Verbindungen, welche wechselseitige Übergänge oder einseitige Umlagerungen hervorruft. — *Experimenteller Teil:* Der *β-Diacetbernsteinsäureester* schmilzt bei 89 bis 90°. Seine Stabilitätsgrenze fällt mit dem Schmelzpunkte zusammen. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des β-Esters ist bei 100° noch gering. Erst nach mehrstündigem Schmelzen bei dieser Temperatur erhält man beträchtlichere Mengen Enolester. Die erkaltete Schmelze stellt dann einen mit Öl durchtränkten Kuchen dar. Das Öl läßt sich von den Kristallen des β-Esters trennen, entweder durch Auslaugen mit Ligroin oder durch Absaugen und Auspressen in der hydraulischen Presse. Das abgesogene Öl erwies sich als ein Gemenge von zwei isomeren Enol-

formen (α_1 und α_3). Dieses Trennungsverfahren ermöglicht es, das Mengenverhältnis von Keto zu Enol in jedem Stadium der Schmelze mit ziemlicher Genauigkeit festzustellen. Beim Schmelzen von 10 g β-Ester im Wasserbade wird das Gleichgewicht erst nach etwa 20 Stunden praktisch erreicht. Das Verhältnis von Keto zu Enol in diesem Gleichgewicht ist 2 : 3. Derselbe Gleichgewichtszustand wird auch erreicht, wenn man umgekehrt das vom β-Ester getrennte Enolgemisch im Wasserbade erhitzt. Bei steigender Temperatur wachsen die Umwandlungsgeschwindigkeiten. Bei 150° ist das Gleichgewicht bereits in vier Stunden erreicht. Die Bildungsgeschwindigkeit der beteiligten Isomeren nimmt innerhalb dieses Temperaturintervalls in ziemlich gleichem Verhältnis zu. Bei höheren Temperaturen kann der Umwandlungsprozeß nicht verfolgt werden, da sich Wasser- und Alkoholabspaltung unter Bildung von Isocarbopyrotritarsäureester und Furfuranderivaten bemerkbar macht. Von den drei theoretisch möglichen Doppelenolformen ist nur eine,



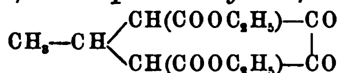
der Furfuranbildung fähig. Sie muß also in der Schmelze vorhanden sein. — Von allen isomeren Diacetbernsteinsäureestern ist der β-Ester am schwersten löslich. Er löst sich in Ligroin (Siedep. 50 bis 60°) im Verhältnis 1 : 122,5, Äthylenbromid: 1 : 27,9, Äthylalkohol: 1 : 16,5, Äther: 1 : 5,0, Benzol: 1 : 4,1, Aceton: 1 : 3,3, Chloroform: 1 : 2,3. Der β-Ester ist in Lösung ebensowenig beständig als im Schmelzfluß. Die fortschreitende Enolisierung des β-Esters in Lösungen läßt sich experimentell nachweisen durch die Eisenreaktion, durch die Abnahme des beim Erkalten aus den Lösungen auskristallisierenden β-Esters und durch die Zunahme des Brechungsvermögens einiger Lösungen. Die Enolisierung schreitet in alkoholischen Lösungen bei weitem am raschesten vor. In heißen Lösungen erfolgt dieselbe schneller als in kalten. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein. Das Mengenverhältnis des α-Esters zu den Isomeren stellt sich in alkoholischer Lösung als ungefähr 2 : 3 dar. Auf optischem Wege dürfte eine annähernde Bestimmung des Mengenverhältnisses von Keto- und Enolform im Gleichgewichte nicht möglich sein. — Der α_1-Ester kann dargestellt werden durch Zerlegung seines

Natriumsalzes oder durch direkte Enolisierung des β-Esters mit wässeriger Natronlauge. — Das beim Schmelzen des β-Esters erhältliche Enolgemisch erstarrt in einer Kältemischung zu einem öldurchtränkten Kristallkuchen, der sich durch Abpressen in den festen α_3- und in den flüssigen α_1-Ester trennen läßt. Die aus dem Gemisch isolierbaren Mengen α_3- und α_1-Ester stehen etwa im Gewichtsverhältnis 1:3. Der α_3-Ester, Kristalle aus Ligroin, Schmelzp. 30 bis 32°, zeigt keine Eisenreaktion, ist aber trotzdem ein Enol. Der α_1-Ester ist eine Flüssigkeit, die selbst im Äther-Kohlensäure-Schnee nicht fest wird, zeigt frisch eine braune Eisenreaktion und löst sich in Ligroin. Der α_2-Ester scheint nur in sehr geringen Mengen in dem Gemisch enthalten zu sein. Derselbe ist aber in reichlicherer Menge durch Erhitzen des β-Esters in ätherischer Lösung zu erhalten. Das dabei entstehende Enolgemisch läßt sich durch Abkühlung in einer Kältemischung in einen flüssigen und einen festen Bestandteil zerlegen. Während der nicht erstarrende Teil vermutlich nur aus α_1-Ester besteht, läßt sich der Kristallkuchen durch Erwärmen auf Zimmertemperatur, bei der ein Teil flüssig wird, in α_3- und α_2-Ester zerlegen. Der bei Zimmertemperatur festgebliebene Anteil erwies sich als β_3-Ester. Der flüssig gewordene (α_2-Ester) erstarrte in der Kälte wieder zu schönen Kristallen vom Schmelzp. 20°. Ob die als α_1-Ester bezeichneten Öle verschiedener Provenienz trotz ihrer weitgehenden Übereinstimmung einheitlich sind, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Sie sind leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (in Ligroin im Verhältnis 1:10) und schwer löslich in Wasser. Frisch gereinigt geben sie zunächst eine braunviolette Eisenreaktion. Ihr Brechungsexponent schwankt zwischen 1,45 und 1,46. Beim Schütteln mit Sodalösung verwandeln sie sich in γ-Ester. Beim Aufbewahren, selbst in der Kälte, gehen sie allmählich in den β-Ester über. Der α_1-Ester darf sicher als eine Doppelenolform angesehen werden. — Der α_2-Ester ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, auch in Ligroin, zeigt sehr charakteristische rote Eisenreaktion bis zur ungefähren Verdünnung 1:10000; Brechungsexponent $n_D^{20} = 1,4545$. Von den drei bekannten Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters ist der α_2-Ester die labilste. Er verwandelt sich nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur allmählich in den β-Ester. Durch Schütteln mit Sodalösung wird er rasch in den γ-Ester verwandelt. Wahrscheinlich liegt auch in ihm eine Doppelenolform vor. — α_3-Ester, derbe Prismen, aus Ligroin, Schmelzp. 31 bis 32°, kaum löslich

in Wasser, dagegen mit den meisten organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis mischbar [Ligroin: 1:2,9 (20°)]; Brechungsvermögen $n_D^{20} = 1{,}4392$; unter den drei Enolformen die einzige, welche unverändert bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden kann; zeigt keine Eisenreaktion, geht aber beim Schütteln mit Sodalösung rasch in γ-Ester über, wodurch seine Enolform bewiesen scheint. Wahrscheinlich stellt er eine Keto-Enolform dar. — γ-Ester, Schmelzp. 74°, aus konzentrierter Ligroinlösung in Kältemischung, feine Nädelchen; wandelt sich beim Aufbewahren langsam in den β-Ester um; in Lösungen geht er in kurzer Zeit in Enolformen über; überaus labile Substanz, welche wegen ihrer großen Umwandlungsgeschwindigkeit im Schmelzflusse und in Lösungen derart zurücktritt, daß sie sich dem Nachweis entzieht; sie stellt den zweiten optisch inaktiven Ketoester dar. — Während in den allelotropen Gemischen der Diacetbernsteinsäureester die Enolform dominiert, tritt sie bei den *Dibenzoylbernsteinsäureestern* in den Gleichgewichtszuständen sehr zurück; der β-Dibenzoylbernsteinsäureester zeigt ungefähr die gleiche Stabilität wie der γ-Ester. In den allelotropen Gemischen findet man deshalb nach erreichtem Gleichgewicht nahezu gleiche Mengen von β- und γ-Ester, welche in beständiger reziproker Umwandlung begriffen sind, die offenbar durch die Enolform vermittelt wird: $\beta \rightleftarrows \alpha \rightleftarrows \gamma$. — α-Dibenzoylbernsteinsäureester, dickflüssiges, gelbes Öl, kaum löslich in Wasser, dagegen leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin; in Alkalien mit gelber Farbe löslich, gibt in alkoholischer Lösung eine braune Eisenreaktion; spez. Gew. $d_4^{20} = 1{,}158$; Brechungsvermögen: $n_D^{20} = 1{,}5474$; Molekularrefraktion: 102,3. Verwandelt sich bei Zimmertemperatur langsam in eine Kristallmasse, welche etwa gleiche Gewichtsteile der beiden Ketoester enthält. — β- und γ-Dibenzoylbernsteinsäureester können durch fraktionierte Kristallisation aus Äthylalkohol voneinander getrennt werden. Der γ-Ester ist in Ligroin (10°) 20 mal, in Äthylalkohol 17 mal, in Methylalkohol 6 mal, in Amylalkohol 3 mal leichter löslich als der β-Ester. Im Schmelzflusse erleiden die beiden Ketoester eine geringe Enolisierung. Beim Schmelzen des β-Esters, wie des γ-Esters entstehen schließlich durch Vermittelung der Enolform Gemische beider Ketoformen. In Lösung erleiden die beiden Ketoester, ebenso wie im Schmelzflusse, nur ganz geringfügige Enolisierung. Gleichartige Lösungen der beiden Ketoformen werden nach einiger Zeit identisch. Bei höherer Temperatur wachsen die Umwandlungsgeschwindigkeiten beträchlich an, ohne daß die Mengenverhältnisse im Gleichgewichte eine

wesentliche Änderung erfahren. Alle drei isomeren Ester liefern also in Lösungen und im Schmelzfluß allelotrope Gemische, in denen die nahezu gleich stabilen Ketoester bei weitem vorherrschen, während die labilere Enolform der Menge nach sehr zurücktritt und lediglich als Zwischenprodukt bei den reciproken Umwandlungen $\beta \rightleftarrows \gamma$ praktisch eine Rolle spielt. Die Dibenzoylbernsteinsäureester bieten also das Beispiel eines Tautomeriefalles, der den als „Pseudomerie" bezeichneten Grenzfällen sehr nahe kommt. *Kn.*

W. Dieckmann. Über die Kondensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe[1]). — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Komppa[2]) über Einwirkung von Natriumäthylat auf eine Mischung von Oxalsäure- und Dimethylglutarsäureester berichtet Verfasser über Versuche zur Darstellung von *Homologen* des von ihm[3]) dargestellten *1,2-Diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureesters*. Dieselben wurden erhalten durch Digerieren von 2 Mol. Natriumäthylat mit 1 Mol. Oxalester in ätherischer Lösung, Zufügen eines alphylierten Glutarsäureesters, etwa einstündiges Kochen unter Rückfluß, Abdestillieren des Äthers und allmähliches Erwärmen auf 120 bis 130°. Durch Zersetzen der so erhaltenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wird der betreffende Ester fast rein und in einer Ausbeute von 80 Proz. der Theorie erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird er gereinigt. Nur die β-alphylierten Glutarsäureester lassen sich in dieser Weise mit Oxalester kondensieren, α-Methylglutarsäureester z. B. gab kein kristallisiertes Produkt. Die *β-Alphyldiketopentamethylendicarbonsäureester* sind farblos, von großem Kristallisationsvermögen, sehr schwer oder nicht löslich in Wasser, schwer in Äther und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, Benzol und besonders Chloroform. Die alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchlorid bräunlichrot bis violett gefärbt. Sie haben stark saure Eigenschaften, lösen sich in Alkalien, kohlensauren Alkalien, Ammoniak und in der Wärme selbst in Natriumacetat. Sie zersetzen die Acetate der Schwermetalle unter Bildung schwer löslicher Metallsalze, von denen die kristallinischen Kupfersalze charakteristisch sind. — *4-Methyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester*,

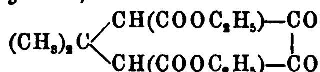


mittels β-Methylglutarsäureester dargestellt, schmilzt bei 108°. Gibt mit o-Phenylendiamin ein *Phenazinderivat*, das aus Alkohol

---

[1]) Ber. 32, 1930—1935. — [2]) Dieser JB., S. 1024 f. — [3]) JB. f. 1894, S. 941.

in gelben, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 161° kristallisiert, in konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure sich mit leuchtend roter Farbe löst, in organischen Lösungsmitteln grünblau fluoresciert. *4-Phenyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester*, mittels β-Phenylglutarsäureester dargestellt, schmilzt bei 160 bis 161°, ist schwerer löslich. β,β-Dimethylglutarsäureester reagiert viel schwieriger und gibt nur wenige Prozente an *4,4-Dimethyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäureester*,



vom Schmelzp. 96°. Der Grund für die unvollständige Reaktion wird in sterischer oder dynamischer Hinderung gesucht, womit harmoniert, daß die Reaktion mit Oxalsäuremethylester und Natriummethylat glatt verläuft und etwa die doppelte Ausbeute an *4,4-Dimethyl-1,2-diketopentamethylen-3,5-dicarbonsäuremethylester* gibt als die Äthylverbindung. Schmelz. 117°. Das *Phenazinderivat* bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 187 bis 188°. Die Ausbeute an diesen Dimethylestern steigt bei Anwendung von 2 Mol. Oxalester und der entsprechenden Menge Natriumäthylat auf 1 Mol. Dimethylglutarsäureester. Schließlich wird auf die Verwandtschaft dieser Stoffe mit Camphersäure hingewiesen. *S.*

W. H. Perkin jun. Oxydation der Sulfocamphylsäure[1]). — Das Produkt der Oxydation mit Permanganat ist eine kristallinische, bei 254° schmelzende Substanz, welche bei 100° unter Wasserverlust in eine Säure $C_{18}H_{20}O_6$, *Dicampherylsäure*, übergeht. Mit Hydroxylamin bildet sie ein Dioxim, $C_{14}H_{18}(C:NOH)_2(COOH)_2$, bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Tetrahydrodicampherylsäure, $C_{14}H_{18}(CH.OH)_2.(COOH)_2$. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich eine Säure, $C_3H_8.(OH).COOH$. Brom bildet ein Dibrom-, Salpetersäure ein Dinitroprodukt. Das Oxydationsprodukt der Methoxysäure, $CH_3O.C_7H_5(COOH)_2$ ist $CH_3O.C_7H_5.(COOH)_2$. Die Säure enthält also zwei Methylgruppen. Die zugehörige Oxysäure, $HO.C_7H_5.(COOH)_2$, schmilzt bei 283° und gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Die Säure hat die Konstitution $C_6H_2.(CH_3)_2^{1,2}.(COOH)^4.(OH)^6$ und ist m-Oxy-p-Xylylsäure. Die durch Oxydation gewonnene Säure ist Oxymethylterephtalsäure. — *Experimentelles: Dicampherylsäure* bildet gelbe Prismen vom Schmelzp. 254°. Das *Silbersalz* gibt beim Trocknen 1 Mol. Wasser ab. Der *Methylester*, $C_{18}H_{18}(CH_3)_2O_6$, schmilzt bei 226 bis 227°. *Dioxim der Dicampheryl-*

[1]) Chem. Soc. J. 75, 175—195.

säure, $C_{18}H_{20}O_4(N.OH)_2$, schmilzt bei 250° unvollkommen. *Acetat des Dioxims*, $C_{18}H_{22}N_2O_6 . C_2H_4O_2$, schmilzt bei 184°. Dicampherylsäure bildet mit Phenylhydrazin die *Verbindung* $C_{30}H_{34}N_4O_5$ (*Dihydrazon*?), Schmelzp. 237°. *Tetrahydrodicampherylsäure*, Schmelzp. 297 bis 298°. *Isobuttersäure*, Siedep. 154 bis 155°, entsteht bei der Kalischmelze der Dicampherylsäure. *m-Oxy-p-Xylylsäure* schmilzt bei 203 bis 204°. Das *Silbersalz* ist ein weißer Niederschlag. *Methylester* schmilzt bei 148 bis 149°, *Äthylester* bei 134 bis 135°. *Acetoxy-p-Xylylsäure*, Schmelzp. 141 bis 142°. *Dinitrooxy-p-Xylylsäure*. Gelbe Tafeln vom Schmelzp. 203 bis 205°. *Silber-*, *Kupfer-*, *Baryum-* und *Zinksalz* sind wasserlöslich, *Bleisalz* ist weniger löslich. *Dibromoxy-p-Xylylsäure*. Prismen vom Schmelzp. 203 bis 205°. 1:2-Xylenol-(6), $C_6H_3(CH_3)_2.OH$, entsteht durch Destillation des Kalksalzes der Säure mit Kalk. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 74 bis 75°, Siedep. 218°. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensive blauviolette Färbung. *Tribromxylenol* bildet gelbe Nadeln, welche bei 184° schmelzen. *Methoxy-p-Xylylsäure*, $C_6H_2.(CH_3)_2.COOH.OCH_3$, entsteht durch Erhitzen des Methylesters der Oxysäure mit Natriummethylat und Jodwasserstoff und Hydrolisieren des Esters. Farblose Prismen vom Schmelzp. 170 bis 171°. *Äthylester* der *Äthoxy-p-Xylylsäure*, $C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)_2.COOC_2H_5$. Glänzende Prismen vom Schmelzp. 50 bis 51°. Durch Verseifung entsteht *Äthoxy-p-Xylylsäure*, $C_2H_5O.C_6H_2.(CH_3)_2.COOH$. Prismatische Nadeln vom Schmelzp. 173 bis 174°. *Methoxymethylterephtalsäure*, $C_6H_2.CH_3.(COOH)_2.OCH_3$, bildet sich beim Oxydieren von Methoxy-p-xylylsäure. Schmelzp. 267°. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid einen ockergelben Niederschlag. *Oxymethylterephtalsäure*, $C_6H_2.CH_3.(COOH)_2.OH$, entsteht durch Kochen jener mit rauchender Jodwasserstoffsäure. Schmelzp. 280 bis 283°. Die Lösung in Methylalkohol gibt mit Eisenchlorid eine rötlichviolette Färbung.

L. H.

Gesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

G. Massol. Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und den Molekulargewichten der normalen Säuren der Oxalsäurereihe [1]). — Aus den Schmelzpunkten der beiden Reihen mit gerader und ungerader Kohlenstoffatomzahl [2]):

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 578—580. — [2]) Die Buchstaben neben den Schmelzpunkten bedeuten: H = Henry, JB. f. 1885, S. 1333; B = Baeyer, JB. f. 1877, S. 53; T = Tönnies, JB. f. 1879, S. 670.

C_2 Oxalsäure	212° (H)	C_3 Malonsäure	132° (H)
C_4 Bernsteinsäure	180° (B)	C_5 n-Pyroweinsäure	97° (B)
C_6 Adipinsäure	148° (B)	C_7 n-Pimelinsäure	103° (B)
C_8 Korksäure	140° (B)	C_9 n-Azelaïnsäure	117,5° (T)
C_{10} Sebacinsäure	127° (B) [1]	—	

schließt der Verfasser, daß in letzterer Reihe der Schmelzpunkt bis zu einem Minimum sinkt — und zwar liegt dies, wie bei den einbasischen Säuren bei C_5 (Schmelzpunkt der n-Valeriansäure — 58,5°) — und dann wieder steigt. *S.*

G. Massol. Beziehungen zwischen den Schmelzpunkten und den Molekulargewichten der nicht normalen Säuren der Oxalsäurereihe [2]). — Der Schmelzpunkt der isomeren nicht normalen Säuren hängt ab 1. von der Stellung der Seitenkette zu den Carboxylen, z. B.:

α-Methyladipinsäure	64°	α-Methylglutarsäure	76°
β-Methyladipinsäure	95°	β-Methylglutarsäure	85°

2. von der Konstitution der Seitenkette, z. B.:

n-Amylmalonsäure	82°	n-Propylbernsteinsäure	91°
Isoamylmalonsäure	97°	Isopropylbernsteinsäure	114°

3. bei bisubstituierten Säuren von der Verteilung der Alkyle auf ein oder zwei Kohlenstoffatome, z. B.:

Unsymmetrische (α, α)-Dimethylbernsteinsäure	144°,
Symmetrische (α, β)-Dimethylbernsteinsäure	194°.

Die Glieder einer homologen Reihe sind daher nur vergleichbar, wenn sie genau dieselbe Konstitution besitzen. Dieser Bedingung entspricht bis jetzt nur die Reihe

C_4 Methylmalonsäure	130°	C_5 Äthylmalonsäure	111,5°
C_6 n-Propylmalonsäure	93,5°	C_7 n-Butylmalonsäure	98,3°
C_8 Pentylmalonsäure	82°	—	
C_{10} n-Heptylmalonsäure	97,5°	—	

Die Schmelzpunkte der Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl zeigen also ein Minimum, wie die einbasischen und die normalen zweibasischen Säuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, und zwar liegt es bei der durch Pentyl substituierten Säure wie dort bei den Gliedern mit C_5. Von anderen Säuren kommen in Betracht:

C_5 Methylbernsteinsäure	112°	—	
C_6 Äthylbernsteinsäure	98°	Methylglutarsäure	77°
C_7 n-Propylbernsteinsäure	91°	Äthylglutarsäure	60,5°

[1]) Die Sebacinsäure ist vielleicht nicht normal und deshalb ihr Schmelzpunkt so niedrig. — [2]) Bull. soc chim. [3] 21, 580—583.

Ferner folgende homologe Säuren mit gleichem Alkoholradikal:

C_4 Methylmalonsäure	130°	—	
C_5 Methylbernsteinsäure	112°	Äthylmalonsäure	111,5°
C_6 α-Methylglutarsäure	77°	Äthylbernsteinsäure	98°
C_7 α-Methyladipinsäure	64°	Äthylglutarsäure	60,5°

C_5 Dimethylmalonsäure	185°
C_6 α,α-Dimethylbernsteinsäure	140°
C_7 α,α-Dimethylglutarsäure	85°

In diesen fünf Reihen sinkt der Schmelzpunkt mit steigendem Molekulargewicht; da er in den höheren Gliedern wieder steigen muß, so wäre die Ermittelung des Minimums von Interesse. Verfasser schließt, daß die normalen Säuren der Fettreihe und der Oxalsäure zwei parallele Reihen mit gerader und ungerader Kohlenstoffatomzahl bilden (dasselbe ist der Fall bei den Kohlenwasserstoffen, Estern, Amiden, Diaminen u. s. w.) und in jeder dieser Reihen der Schmelzpunkt anfangs bis zu einem Minimum sinkt, um sich dann einem Maximum zu nähern. Letzteres scheint in der Reihe der Fettsäuren bei C_{27} zu liegen. *S.*

F. Lamouroux. Über die Löslichkeit der normalen Säuren der Oxalsäurereihe in Wasser[1]). — Die zur Prüfung der von Henry[2]) aufgefundenen Regel über die *Löslichkeit der zweibasischen Fettsäuren* angestellte Untersuchung führte zu dem Schlusse, daß sie nur für die niedrigsten Glieder bis für C_5 gilt. Die folgende Tabelle gibt den durch graphische Interpolation ermittelten Gehalt von 100 ccm der gesättigten wässerigen Lösung an wasserfreien Säuren bei

	0°	15°	20°	35°	50°	65° [3])
C_2 Oxalsäure	3,3	7,0	8,6	15,4	25,4	37,1
C_4 Bernsteinsäure	2,79	4,9	5,8	10,6	18,0	28,1
C_6 Adipinsäure	—	1,4	—	—	—	—
C_8 Suberinsäure	0,08	0,13	0,16	0,45	0,98	2,22
C_{10} Sebacinsäure	0,004	—	0,10	0,16	0,22	0,42
C_3 Malonsäure	61,1	70,2	73,5	82,6	92,6	102,3
C_5 Glutarsäure	42,9	58,7	63,9	79,7	95,7	111,8
C_7 Pimelinsäure	—	—	5,0	—	—	—
C_9 Azelaïnsäure	0,10	0,15	0,24	0,45	0,82	2,2
C_{11} Brassylsäure	unlösl.	—	—	—	—	—

S.

[1]) Compt. rend. 128, 998—1000. — [2]) JB. f. 1884, S. 1101. — [3]) Diese Temperatur wurde als Grenze gewählt, weil sich nach der Beobachtung des Verfassers gesättigte Lösungen von Oxalsäure oberhalb 66°, solche von Malonsäure oberhalb 68° unter starker Kohlensäureentwickelung zersetzen.

E. E. Blaise. Über die Esterchloride zweibasischer Säuren [1]). — Die *sauren Ester* und *Esterchloride* sind, besonders in der Wärme, unbeständige Verbindungen. Destilliert man einen sauren Ester im Vakuum, so verwandelt er sich zum Teil in neutralen Ester und Säure, die sich ihrerseits anhydrisiert. Esterchloride gehen unter denselben Umständen in Dichlorid und neutralen Ester über; außerdem entsteht auch Äthylchlorid und Säureanhydrid. Diese Reaktionen sind umkehrbar; denn bei Destillation eines Gemisches von Dichlorid und neutralem Ester wird auch Säureanhydrid erhalten, was auf intermediäre Bildung von Esterchlorid hinweist. Zur Trennung dieser Produkte dient am besten Phenylhydrazin in ätherischer Lösung: ein sehr wenig lösliches Dihydrazid scheidet sich zugleich mit salzsaurem Phenylhydrazin aus, der Hydrazidester und der neutrale Ester bleiben in Lösung. Zur Darstellung der *sauren Ester* der *unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure* und *α,α-Dimethylglutarsäure* fügt man zu der Lösung der Anhydride dieser Säuren in absolutem Alkohol unter Eiskühlung die berechnete Menge Natriumäthylat, destilliert den Alkohol im Vakuum ab, löst den Rückstand in Wasser, säuert an und erschöpft mit Äther. Zur Überführung in die *Esterchloride* wird der über Schwefelsäure gut getrocknete Ätherrückstand bei 60° mit der berechneten Menge Phosphorchlorür digeriert; nach dem Erkalten kann man die Esterchloride von der dicklichen phosphorigen Säure abgießen. Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf dieselben wurden erhalten: aus dem Esterchlorid der Dimethylbernsteinsäure *Dimethyllävulinsäure*, CH_3–CO–C$(CH_3)_2$–CH_2–COOH, vom Siedep. 151 bis 152° (18 mm), Schmelzpunkt des *Semicarbazons* 190°, Siedepunkt des *Äthylesters* 106 bis 107° (20 mm); aus dem Esterchlorid der α,α-Dimethylglutarsäure *3,3-Dimethyl-2-hexanon-6-säure*, CH_3–CO–C$(CH_3)_2$–CH_2–CH_2–COOH, vom Schmelzp. 48°, Siedep. 166 bis 169° (18 mm), Schmelzpunkt des *Semicarbazons* 185°, Siedepunkt des *Äthylesters* 115 bis 120° (18 mm). Diese beiden Säuren sind identisch mit denen, die durch Oxydation von Campholen bezw. Campholensäure erhalten werden. Bernsteinsäure wurde nach derselben Methode in Lävulinsäure übergeführt. *S.*

Gust. Komppa. Über die Konstitution einiger gesättigter Dicarbonsäuren [2]). — Aus Undecylensäuremethylester wurde durch Anlagerung von Bromwasserstoffsäure, Umsetzung des Bromundecyl-

[1]) Compt. rend. **128**, 183—185. — [2]) Festschr. d. Polyt. Instituts zu Finnland. Helsingfors; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 1016—1017.

säureesters mit Natriummalonsäureester und Abspaltung von Kohlensäure *Undekamethylendicarbonsäure* gewonnen. Sie ist mit der aus *Brassidin-*, *Eruka-* und *Behenolsäure* hergestellten *Brassylsäure* nicht identisch; diese stellt somit nicht, wie bisher angenommen wurde, die normale Säure $COOH.(CH_2)_{11}.COOH$ dar, sondern besitzt eine verzweigte Kette. Daher können auch Brassidin-, Eruka- und Behenolsäure keine normale Struktur haben. Daß die Bromwasserstoffsäure sich nicht an das sekundäre Kohlenstoffatom anlagert, wurde dadurch bewiesen, daß die von Nördlinger aus der Bromundecylsäure durch Cyankalium dargestellte *Dekamethylendicarbonsäure* die normale Säure ist. Sie ist nämlich identisch mit der durch Elektrosynthese aus n-Pimelinsäure entstehenden Säure $COOH(CH_2)_{10}.COOH$, die sicher normal ist. Die aus Erukasäure hergestellte und über den Methylester gereinigte Brassylsäure zeigte folgende Konstanten: Schmelzpunkt der Säure 114°, Schmelzpunkt des Methylesters 35°, Siedepunkt des Esters 326 bis 328°, Schmelzpunkt des Amids 177°; für die n-Undekamethylendicarbonsäure lauten die entsprechenden Angaben: 82°, flüssig, 319 bis 321°, 150,5°. — *Undecylensäuremethylester* siedet bei 124° (10 mm), *Bromundecylsäuremethylester* bei 165° (10 mm) bezw. bei 158° (6,5 mm). Der Tricarbonsäureester, $CH_3.CO_2.(CH_2)_9.CH_2.CH(CO_2.CH_3)_2$, ist ein Öl, das bei 223 bis 224° (10 mm) siedet. Undekamethylendicarbonsäure ist ölig und erstarrt beim Reiben mit Salzsäure. Aus Benzol kristallisiert sie pulverig, aus verdünntem Alkohol in flachen Nadeln; in Wasser ist sie sehr schwer, viel leichter in organischen Mitteln löslich. *Undekamethylendicarbonsäureamid* kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kurzen, farblosen Nadeln, die in Wasser nicht, in heißem Alkohl leicht löslich sind. *Undekamethylendicarbonsäuredimethylester* ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit. — Die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure wurde nach Crum-Brown und Walker ausgeführt. Bei der Elektrolyse des Estersalzes der n-Pimelinsäure entstehen nach Melonen riechende Gase und Dekamethylendicarbonsäurediäthylester. Die *Dekamethylendicarbonsäure* bildet aus heißem Wasser feine, flache Nadeln, die bei 125,5 bis 127° schmelzen. 100 Tle. Wasser von 23° lösen 0,0059 Tle., von 100° 0,105 Tle. der Säure auf. *Smdt.*

W. P. Jorissen. Die Stabilität von Oxalsäurelösungen [1]. — Hierüber wurde 1898 schon berichtet [2]. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 521—525. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1057.

Georg Friedrich Zacher in Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Oxalsäure. [D. R.-P. Nr. 103856][1]). — Die Schmelze der üblichen, zur Herstellung dienenden, Cellulose enthaltenden Rohmaterialien wird zunächst im Vakuum bei Temperaturen bis höchstens 180° vorgenommen. Zweckmäßig werden die entsprechenden Cellulosematerialien vorher im Vakuum getrocknet und entlüftet. *Sd.*

D. Vorländer und R. von Schilling. Molekulargewichtsbestimmungen von Natriummalonester und -acetessigester[2]). — Mononatriummalonester existiert unzweifelhaft im festen Zustande als salzartige Verbindung. Über seine alkoholische Lösung hat Nef[3]) die Ansicht geäußert, daß in derselben das Salz größtenteils in freien Malonester und Natriumäthylat gespalten sei. Die Verfasser haben dagegen durch die Siedepunktserhöhung der alkoholischen Lösung nachgewiesen, daß in derselben *Mononatriummalonester* und auch *Mononatriumacetessigester* als solche beständig sind. Dinatriummalonester und Dinatriumacetessigester sind aber in alkoholischer Lösung wahrscheinlich Mischungen von Natriumäthylat und Mononatriummalon- bezw. -acetessigester. Auch von Natriumäthylat wurde in derselben Weise das Molekulargewicht bestimmt. *S.*

G. Massol und F. Lamouroux. Über die Löslichkeit der substituierten Malonsäuren in Wasser[4]). — Im Anschluß an die Untersuchung von Lamouroux (S. 995) haben die Verfasser die *Löslichkeit der monoalkylierten Malonsäuren* festgestellt. 100 ccm der gesättigten Lösung enthalten bei den folgenden Temperaturen (gegen 60° zersetzen sich alle diese Säuren bereits):

	0°	15°	25°	50°
C_3 Malonsäure	61,1	70,2	76,3	92,6
C_4 Methylmalonsäure	44,3	58,5	67,9	91,5
C_5 Äthylmalonsäure	52,8	63,6	71,2	90,8
C_6 n-Propylmalonsäure	45,6	60,1	70,0	94,4
C_7 n-Butylmalonsäure	11,6	30,4	43,8	79,3
C_8 Isoamylmalonsäure	38,5	51,8	60,8	83,4

Diese Säuren teilen also mit der Malonsäure die außerordentliche Löslichkeit im Gegensatz zu ihren normalen Isomeren (exklusive Glutarsäure). Dimethylmalonsäure wird in der Literatur als „sehr

[1]) Patentbl. 20, 552. — [2]) Ber. 32, 1876—1877. — [3]) Ann. Chem. 298, 262. — [4]) Compt. rend. 128, 1000—1002.

löslich“, Methyläthylmalonsäure als „löslich“, dagegen Dioctyl- und Dicetylmalonsäure als „unlöslich“ beschrieben. Ähnliches zeigt sich bei den *substituierten Bernsteinsäuren.* Äthyl- und Isopropylbernsteinsäure werden als „sehr löslich“ bezeichnet, *Methylbernsteinsäure* hat bei 15° die Löslichkeit 66,6, *symmetrische Dimethylbernsteinsäure* 30,0. *S.*

John C. Hessler. Über Alkylmalonitrile und ihre Derivate[1]. — Um zu den Alkylmalonitrilen zu gelangen, war es erforderlich, eine Reihe von Zwischenprodukten herzustellen, die in der Abhandlung beschrieben werden. Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Natrium auf Cyanessigester entsteht ein Gemisch von Äthylcyanessigester und Diäthylcyanessigester, das bei 206 bis 211° siedet. Durch 24stündiges Stehen mit 28 proz. Ammoniak wird daraus *Äthylcyanacetamid* gewonnen, welches in farblosen Prismen vom Schmelzp. 113° kristallisiert, in Wasser und Alkohol löslich, in Ligroin und Äther fast unlöslich ist und unter 24 mm Druck bei 180 bis 190° siedet. Der unveränderte *Diäthylcyanessigester* stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 215 bis 216° siedet und mit Ammoniak bei wochenlangem Stehen das *Diäthylcyanacetamid* liefert. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre auf 100° liefert er *Diäthylcyanessigsäure.* Mittels Natronlauge wird aus dem rohen Ester die *Äthylcyanessigsäure* gewonnen, eine farblose, unter 24 mm Druck bei 160 bis 161° siedende Flüssigkeit, die beim Erhitzen auf 170° in Kohlensäure, Butyronitril und Äthylmalonsäure zerfällt. Aus ihrem kristallinischen Silbersalz kann durch Jodäthyl der bei 207 bis 209° siedende *Äthylcyanessigester* vom spez. Gew. 0,985 (22°) hergestellt werden. Aus Cyanessigester, Benzylchlorid und Natrium entsteht neben wenig *Benzylcyanessigester* hauptsächlich *Dibenzylcyanessigester.* Ersterer siedet unter 21 mm Druck bei 176 bis 183°, letzterer bei 234 bis 236°. Der Monobenzylester, der vorteilhafter aus trockenem Natriumcyanessigester und Benzylchlorid bei 65 bis 80° hergestellt wird, ist ein farbloses Öl, der Dibenzylester ein dicker, gelber Sirup, aus dem sich nach wochenlangem Stehen große, farblose Kristalle vom Schmelzp. 33° ausscheiden. Aus Benzylcyanessigester und Ammoniak erhält man *Benzylcyanacetamid*, farblose Prismen (Alkohol) oder Nadeln (Wasser) vom Schmelzp. 130°, wenig löslich in Ligroin und Äther. Mit Phosphorpentachlorid unter vermindertem Druck destilliert, liefert es *Benzylmalonitril*, das weiße Rhomboëder vom Schmelzp. 91° darstellt, in Alkohol, Äther,

[1]) Amer. Chem. J. 22, 169—198.

Benzol löslich, in Ligroin und Wasser wenig löslich ist. In der Kälte entsteht aus diesem durch Natronlauge *Benzylcyanessigsäure*, in der Wärme *Benzylmalonsäure*. Das Natriumsalz, $C_6H_5.CH_2$ $.C(CN)=C=N.Na$, zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Azulinsäure, Hydrozimtsäurenitril und Blausäure. Das Silbersalz zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Cyansilber. — Aus Äthylcyanacetamid und Phosphorpentachlorid entsteht bei der Destillation unter vermindertem Druck *Äthylmalonitril*, ein farbloses, bei 200° (746 mm) bezw. 90 bis 91° (20 mm) siedendes Öl, das in Alkohol und Äther leicht, in Wasser wenig löslich ist. *Dibenzylmalonitril* wird aus Malonitril, Benzylchlorid und Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Weiße, kristallinische Masse vom Schmelzp. 131°, löslich in heißem Alkohol und Äther, wenig löslich in Ligroin und Wasser. *Benzylcyanessigsäure* entsteht aus dem Gemisch der Benzylcyanessigester durch Kalilauge. Sie schmilzt bei 101 bis 102° und zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Hydrozimtsäurenitril. *Benzoylbenzylmalonitril* wird durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzylmalonitril gewonnen. Kristallinische, bei 100° schmelzende Masse, die beim Erhitzen mit Alkohol Benzylmalonitril und Benzoësäureester liefert. *Brombenzylmalonitril*, aus Brom und Natriumbenzylmalonitril, stellt Platten (Alkohol) oder Nadeln (Ligroin) vom Schmelzp. 119 bis 120° dar. Chlorkohlensäureester und Natriumbenzylmalonitril liefern *Carbäthoxybenzylmalonitril*, farblose Prismen, die bei 44 bis 45° schmelzen. *Methylbenzylmalonitril* wird erhalten aus Natrium- oder Silberbenzylmalonitril und Jodmethyl und bildet Nadeln (Wasser) oder Prismen (Ligroin) vom Schmelzp. 94 bis 95°. *Methylbenzylcyanessigsäureimidoester* entsteht aus Benzylmalonitril, Natrium und Jodmethyl oder aus Methylbenzylmalonitril und Natriumäthylat. Öl vom Siedep. 170° (22 mm). Der analog dargestellte *Äthylbenzylcyanessigsäureimidoester* zeigt denselben Siedepunkt. — Es wurden außerdem dargestellt *Phenylacetimidoester* und *Monimidomalonester*. Die Methoden sind näher angegeben. *Smdt.*

Richard Willstätter. Über die Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester[1]). — Läßt man Natrium auf Malonsäureester statt bei 145°, wo Phloroglucintricarbonsäureester entsteht, bei 60 bis 100° einwirken, so wird *Acetontricarbonsäureester* gebildet, indem nur 2 statt 3 Mol. Malonester reagieren: $2CHNa(COOC_2H_5)_2$ $= COOC_2H_5-CHNa-CO-CNa(COOC_2H_5)_2 + C_2H_5OH$. Außer

[1]) Ber. 32, 1272—1285.

Alkohol wird hierbei auch Essigester in erheblicher Menge gebildet, wofür eine sichere Erklärung noch fehlt; außerdem eine Anzahl kristallisierender und sirupöser Beimengungen. Zur Darstellung des neuen Esters verfährt man am besten wie folgt. 50 g reiner, trockener Malonester werden in einem 150 ccm-Kölbchen mit gut gekühlter Vorlage auf 60° erwärmt, 3,6 g zerschnittenes Natrium auf einmal eingetragen und während der Auflösung des Metalles rasch auf 80°, dann langsam auf 90° und bis zur Auflösung der letzten Natriumkügelchen auf 95 bis 100° erwärmt (im ganzen zehn Minuten). Beim Abkühlen scheiden sich die Esternatriumsalze als gelber Kristallkuchen ab. Man verrührt die erkaltete Masse mit Äther und zerhacktem Eis und versetzt langsam mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgehobene Ätherschicht scheidet beim Stehen ein schwer lösliches, gelbes, kristallinisches Nebenprodukt ab; man filtriert und entzieht dem Äther den Acetontricarbonsäureester durch dreimaliges Schütteln mit je 40 g 20 proz. Sodalösung, während der bei der Reaktion unverändert gebliebene Malonsäureester (30 bis 32 g) im Äther gelöst bleibt. Der rohe, durch Ansäuern der alkalischen Lösung gewonnene, gelb bis bräunlich gefärbte Tricarbonsäureester wird in verschiedener Weise (Waschen mit kleinen Mengen Natriumbicarbonatlösung, Überführung in Kupfersalz) gereinigt und schließlich unter vermindertem Druck destilliert, was freilich mit erheblichem Verlust verbunden ist. Der reine *Acetontricarbonsäureester* bildet ein farbloses, etwas dickliches Öl vom Siedep. 182 bis 183° (20 mm; Faden im Dampf) und spezifischem Gewicht $D_{4^\circ}^{13^\circ} = 1{,}139$ (nicht destilliert 1,116). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschrot gefärbt. Er ist mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar, fast unlöslich in Wasser, aber beträchtlich löslich in den meisten verdünnten Säuren, ferner in ätzenden und kohlensauren Alkalien und auch deren Bicarbonaten (Unterschied vom Acetondicarbonsäure- und Phloroglucintricarbonsäureester), Ammoniak und Piperidinlösungen u. s. w. Die alkalischen Lösungen des reinen Esters sind farblos. Die wässerig-alkoholische Lösung rötet Lackmus. Mit Wasserdampf ist er flüchtig, jedoch unter Zersetzung erheblicher Mengen. Mit Semicarbazid reagiert er träge. Brom wirkt schon in der Kälte substituierend. Kaliumpermanganat wird durch die Lösung des Esters in Sodalösung nur langsam entfärbt. Von konzentrierter Salpetersäure wird er in gelinder Wärme ohne Veränderung gelöst, bei höherer Temperatur zersetzt.

Salze des Acetontricarbonsäureesters. Das sehr charakteristische *Kupfersalz*, $(C_{12}H_{17}O_7)_2Cu$, wird durch Schütteln des Esters mit

Kupferacetatlösung kristallinisch (bisweilen anfangs ölig) abgeschieden. Zur Reinigung wird es aus Benzol umkristallisiert oder aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Es bildet feine, seideglänzende, hellgrüne Nadeln mit 2 Mol. H_2O, ist in Wasser und Ligroin kaum löslich, ziemlich leicht in Äther, leicht in Chloroform und Benzol, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol. Es verliert das Kristallwasser im Vakuumexsiccator, wobei es sich zunächst in ein dunkelgrünes Öl verwandelt, dann wieder kristallinisch erstarrt. Wasserfrei ist es sehr hygroskopisch und nimmt wieder 2 Mol. H_2O auf. Es schmilzt wasserhaltig bei 83 bis 85°, wasserfrei bei 58 bis 60°. Das *primäre Kalium- und Natriumsalz* ist in Alkohol und Äther löslich. Bei Zusatz alkoholischer Lösungen von 2 oder 3 Mol. Kalihydrat zu 1 Mol. Ester entstehen feine nadelförmige, beim Verdünnen mit Äther dichte kristallinische Fällungen, welche jedoch nicht dem Di- oder Trikaliumsalze, sondern der Formel $C_{12}H_{16}O_7K_2 + KHCO_3$ entsprechen und mit Säuren neben dem freien Ester Kohlensäure geben[1]). Dieses Salz gibt mit Chlornatrium und Chlorbaryum dichte flockige Fällungen, mit Kupfersulfat nur in sehr konzentrierter Lösung einen kristallinischen Niederschlag, mit Mercurinitrat einen sehr zersetzlichen, mit Quecksilberchlorid beim Erwärmen einen weißen, kristallinischen, mit Silbernitrat einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der sich in Wasser erheblich löst, und entsprechend gereinigt, das *tertiäre Silbersalz*, $C_{12}H_{15}O_7Ag_3$, zu sein scheint. *Säure- und Ketonspaltung des Acetontricarbonsäureesters.* Wässerige Alkalien verseifen den Ester schon in der Kälte unter Bildung von Malonsäure, es gelang nicht, die Ketonsäure zu isolieren (aus Acetondicarbonsäureester kann dagegen durch 24stündiges Stehen mit Normalkalilauge leicht die bei 135° schmelzende Acetondicarbonsäure dargestellt werden). Beim Kochen mit mäßig verdünnten Mineralsäuren entsteht durch Ketonspaltung Aceton. Wird roher Tricarbonsäureester oder sein primäres, durch Eindampfen in ätherischer Lösung erhaltenes Natriumsalz unter vermindertem Druck destilliert, so tritt fast vollständiger Zerfall in CO_2 und *Acetondicarbonsäureester* ein [Siedep. 140° (13 mm), Schmelzpunkt des Kupfersalzes 144 bis 145°]. Der Acetontricarbonsäureester ist als Zwischenprodukt bei der Synthese des Phloroglucintricarbonsäureesters aufzufassen; tatsächlich wird letzterer durch Erwärmen des ersteren mit Malonsäureester und Natriumäthylat (schließlich auf 145°) in entsprechender

---

[1]) Der Gehalt an Carbonat rührt wohl von partieller Ketonspaltung her.

Ausbeute erhalten. Die Erklärung Nefs[1]) für die Synthese des Phloroglucinesters wird dadurch hinfällig; andererseits hat Rimini[2]) durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester mit Natriummalonsäureester Phloroglucindicarbonsäureester erhalten. — Die oben bei der Darstellung des Tricarbonsäureesters erwähnte Beimengung kristallisiert in hellgelben, gerundet rechteckigen, länglichen Blättchen oder kurzen, gekreuzten Nädelchen vom Schmelzp. 177 bis 178°, löst sich ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, schwer in siedendem, kaum in kaltem Alkohol und Äther, nicht in Wasser; ferner in ätzenden und kohlensauren (auch primären) Alkalien. Die alkoholische Lösung rötet Lackmus und wird durch Eisenchlorid braunrot. Der Ester scheint die Formel $C_{18}H_{18}O_{11}$ zu haben. — *Acetontricarbonsäuremethylester* wurde mittels Malonsäuremethylester, jedoch in schlechterer Ausbeute als der Äthylester, erhalten. *S.*

Arthur W. Crossley. Die Wechselwirkung zwischen Malonester und Acetylentetrabromid in Gegenwart von Natriumäthylat[3]). — Die Untersuchung wurde unternommen in der Hoffnung, daß Dinatriummalonester und Acetylentetrabromid nach der Gleichung $C_2H_2Br_4 + 2Na_2C(CO_2Äth.)_2 = (CO_2Äth.)_2C:CH.CH:C(CO_2Äth.)_2 + 4NaBr$ reagieren würden. Das Produkt sollte durch Hydrolyse und nachfolgendes Erhitzen in Muconsäure, COOH–CH:CH.CH:CH–COOH, übergeführt werden, aus welcher Tetrabromadipinsäure dargestellt werden sollte, in der Absicht, deren Verhalten gegen schwache Alkalien zu studieren. Die Reaktion ging nicht in der erwarteten Weise vor sich; sie ist komplizierter Natur und liefert als Hauptprodukte *Tribromäthylen*, $CHBr:CBr_2$, und neutralen *Acetylentetracarbonsäureäthylester*; während ihrer Bildung wurde Acetylen frei; außerdem schieden sich teerige Produkte ab, aus denen bestimmte chemische Verbindungen nicht isoliert werden konnten. Das Acetylentetrabromid war aus Acetylen bereitet, welches aus Calciumcarbid durch Einwirkung von Wasser gewonnen war und nach Willgerodts Methode gereinigt wurde. Es siedete bei 151° unter 54 mm Druck und war eine klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. 1 Mol. dieses Produktes wurde zu einer Mischung von 2 Mol. in absolutem Alkohol gelöstem Natrium und 2 Mol. Malonester gegeben. Nachdem sich die anfangs heftige Reaktion gemäßigt hatte, wurde das Ganze anderthalb Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das

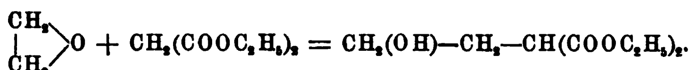
[1]) JB. f. 1891, S. 1653–1654. — [2]) JB. f. 1896, S. 744. — [3]) Chem. News 79, 8.

trübrötliche, schwach saure Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Beim Waschen des ätherischen Auszuges mit Wasser wurde der größte Teil der rot gefärbten Substanz (welche die erwähnten teerigen Produkte enthielt) und außerdem eine grüne Masse, enthaltend Natrium und organische Stoffe, entfernt. Beim Kochen mit Säuren löste sich diese grüne Substanz teilweise mit rötlicher Farbe auf, die sich beim Zusatz von Alkali wieder in Grün umwandelte; die Ausbeute reichte jedoch nicht zu weiterer Untersuchung aus. Bei der Destillation des Rückstandes der getrockneten ätherischen Lösung wurden zwei Fraktionen erhalten vom Siedep. 65 bis 80° und 225 bis 230° unter 47 mm Druck; zwischen diesen Grenzen gingen nicht mehr als 0,5 ccm über. Die bei 65 bis 80° siedende Fraktion enthielt Tribromäthylen, $CHBr:CBr_2$. Diese klare, farblose, schwere Flüssigkeit, die 63 Proz. des ganzen ätherischen Auszuges betrug, ging bei wiederholtem Destillieren unter gewöhnlichem Druck fast vollständig zwischen 164 bis 166° über; wurde der Rückstand über diese Temperatur erhitzt, so entwickelten sich Brom und Bromwasserstoff; er bestand hauptsächlich aus nicht umgesetztem Acetylentetrabromid. Außer der Analyse wurde die Substanz charakterisiert durch Umwandlung in Pentabromäthan vermittelst direkter Anlagerung von Brom, lange, weiße, glänzende Nadeln, Schmelzp. 55 bis 55,5°. Die bei 225 bis 230° siedende Fraktion enthielt neutralen Acetylentetracarbonsäureäthylester. Diese Fraktion erstarrte sofort vollständig. Lange, weiße, seideglänzende Nadeln aus Petroläther, Schmelzp. 75 bis 76°. — Auch bei Abänderungen der beschriebenen Bedingungen wurden die gleichen Resultate erhalten. *Kn.*

Wilhelm Traube und E. Lehmann. Über eine neue Additionsreaktion der Alkylenoxyde[1]). — Bringt man *Äthylenoxyd* zu *Natriummalonsäureester*, der in absolutem Alkohol suspendiert ist, so erfolgt alsbald eine heftige Reaktion, das Natriumsalz löst sich auf und beim Erkalten scheidet sich ein neues, sehr hygroskopisches Natriumsalz ab. Säuren scheiden aus ihm ein nicht destillierbares Öl ab, das sich mit alkoholischem Ammoniak zu einem Brei farbloser Nadeln umsetzt. Dieselben schmelzen, aus Alkohol umkristallisiert, bei 150° und sind das *Amid* der *Oxäthylmalonsäure*[2]). Die Reaktion zwischen Äthylenoxyd und Malonsäureester verläuft hiernach so:

---

[1]) Ber. 32, 720—721. — [2]) Fittig u. Röder, Ann. Chem. 227, 21; JB. f. 1883, S. 1093.



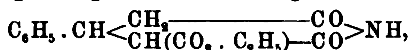
Ähnlich scheint es mit Acetessigester zu reagieren. *Epichlorhydrin* wirkt ebenfalls lebhaft auf Natriummalonester ein unter Bildung eines Natriumsalzes, aus dem Säuren einen chlorhaltigen Ester in Freiheit setzen. Mit alkoholischem Ammoniak liefert letzterer ein Amid, $C_6H_{11}ClN_2O_3$, das als *Amid der Chloroxypropylmalonsäure* aufzufassen ist. Dasselbe kristallisiert aus absolutem Alkohol in derben, bei 117 bis 118° schmelzenden Kristallen. *S.*

D. Vorländer. Über den Einfluß des Carbonyls auf benachbarte Gruppen [1]). — Nach Annahme des Verfassers ist das Carbonyl saurer Natur. Die Nachbarschaft der Gruppe bewirkt, daß Wasserstoffatome des α-ständigen Kohlenstoffatoms leichter substituierbar werden; zwei Carbonyle oder negative Gruppen (CO $-CH_2$. CO oder CO$-CH_2$. CN) können die Beweglichkeit der Wasserstoffatome bis zur Ionisierbarkeit steigern. Das einer doppelten Bindung benachbarte Carbonyl bewirkt die leichte Addierbarkeit von Natriummalonester u. ä. an α,β-ungesättigte Säureester und Ketone. Es wurden Derivate des Phenyläthylens und der Zimtsäure auf ihre Additionsfähigkeit gegenüber Natriummalonester untersucht. Solche ohne Carbonyl lagerten den Ester nicht an; die mit Carbonyl addierten, mit Ausnahme des zimtsauren Natriums, das in Alkohol unlöslich ist, entweder fast vollständig oder doch zum größten Teil. Ester- und Amidoverbindungen verhalten sich dabei gleich. *Smdt.*

P. Herrmann und D. Vorländer. Über das Verhalten ungesättigter Verbindungen gegen Malonsäureester [2]). — Carbonylfreie und carbonylhaltige Verbindungen wurden mit Natrium (1 At.) in Alkohol (20 Tle.) gelöst, mit Malonester (1 Mol.) versetzt und dann sechs Stunden gekocht; erstere blieben unverändert, z. B. Benzalchinaldin, Zimtaldehydphenylhydrazon, Benzalacetophenonhydrazon, Stilben, oder wurden polymerisiert, z. B. Phenylnitroäthylen zu $(C_8H_7NO_2)_x$. Styrol ging zum Teil in Metastyrol über. Zimtsäureester und -amide addieren alle Natriummalonester. Mit Natronlauge verseift, liefern die Produkte *Phenylglutarcarbonsäure* oder Amidocarbonsäuren. Die Glutaramidocarbonsäuren können mit konzentrierter Salzsäure weiter verseift und unter Kohlensäureabspaltung in β-*Phenylglutarsäure* über-

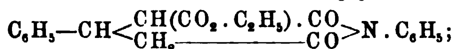
[1]) Abhandl. d. Naturf. Ges. Halle 21, 233—250; Ref. Chem. Centr. 70, I, 729. — [2]) Abhandl. d. Naturf. Ges. Halle 21, 251—270; Ref. Chem. Centr. 70, I, 730—731.

geführt werden. Letztere wird so fast quantitativ aus Zimtsäureester erhalten; sie kristallisiert aus Wasser in weißen, prismatischen Tafeln vom Schmelzp. 138°. *β-Phenylglutarsäuredimethylester* bildet feine, weiße Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 86 bis 87°. *β-Phenylglutarsäureanhydrid* kristallisiert aus Benzol, Schmelzp. 105°, in Chloroform wenig, in Schwefelkohlenstoff und siedendem Benzol leicht löslich. Das Imid bildet kleine Blättchen, die bei 173 bis 174° schmelzen, in Sodalösung, Ammoniak, verdünnter Salzsäure unlöslich, in Natronlauge löslich sind. *β-Phenylglutaranilsäure* entsteht aus dem Anhydrid und Anilin, bildet feine Nadeln, die bei 171° schmelzen und in Sodalösung leicht löslich sind. — Zimtsäureamid addiert Natriummalonester unter Alkoholabspaltung zur Verbindung



$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}CH_2\text{———————}CO\\CH(CO_2.C_2H_5)\text{—}CO\end{matrix}>NH,$$

die kleine, bei 119° schmelzende, in Alkalien, Sodalösung und Salzsäure lösliche Nadeln bildet. Siedende Salzsäure spaltet zu Phenylglutarsäure. Das Zimtsäuremethylamid liefert mit Natriummalonester ein Additionsprodukt, das beim Spalten Phenylglutarsäure bildet. Zimtsäurepiperid, $C_{14}H_{17}ON$, addiert Brom zum *Piperid der Phenyldibrompropionsäure*, das in langen Nadeln kristallisiert und bei 189° schmilzt. Aus der Verbindung mit Natriummalonester entsteht durch Verseifung *Phenylglutarpiperidcarbonsäure*, $C_6H_5.CH[CH.(COOH)_2].CH_2.CO.N.C_5H_{10}$, die aus Wasser in weißen, bei 146° unter Zersetzung schmelzenden Prismen kristallisiert, leicht in Alkohol, wenig in Benzol löslich ist. Durch Kohlensäureabspaltung entsteht daraus *Phenylglutarpiperidsäure*, $C_6H_5.CH(CH_2.COOH).CH_2.CONC_5H_{10}$; weiße Blättchen, die bei 120° schmelzen. Zimtsäurediphenylamid addiert Natriummalonester fast in demselben Maße wie das Piperid. Zimtsäureanilid liefert mit Natriummalonester *Phenylglutaranilester*,



$$C_6H_5\text{—}CH<\begin{matrix}CH(CO_2.C_2H_5).CO\\CH_2\text{———————}CO\end{matrix}>N.C_6H_5;$$

bildet weiße Nädelchen mit dem Schmelzp. 166°, die in Ammoniak und Sodalösung unlöslich sind. Bei der Verseifung mit Kalilauge entsteht die *Anildicarbonsäure*, die unter Kohlensäureabspaltung in *Phenylglutaranilsäure*, $C_{17}H_{17}O_3N$, vom Schmelzp. 169° übergeht. Neben dem Phenylglutaranilester entsteht das Natriumsalz einer Anilestersäure, das in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 85 bis 90° kristallisiert, in Wasser leicht löslich ist, mit siedender Salzsäure Phenylglutarsäure und mit Kalilauge dieselben Spaltungsprodukte wie der Phenylglutaranilester liefert. Zimtsäure-

nitril addiert Natriummalonester zu einem öligen Produkt, das durch Salzsäure zu Phenylglutarsäure gespalten wird. *Smdt.*

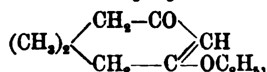
Arthur W. Crossley. Die Wechselwirkung zwischen Natriummalonester und Mesityloxyd[1]. — Die Versuche wurden unternommen in der Absicht, Dihydrocamphersäure synthetisch darzustellen. Aber weder Isobutylendibromid und Natriummethylmalonsäureäthylester, noch Mesityloxyd und Natriummalonäthylester wirken in der erwarteten Weise aufeinander ein. Das dicke ölige Produkt, welches im letzteren Falle erhalten wurde, konnte selbst im Vakuum nicht ohne teilweise Zersetzung destilliert werden. Nach der Hydrolyse mit alkoholischem Kali resultierte eine zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, farblose, durchsichtige Prismen monosymmetrischen Systems, Schmelzp. 148 bis 148,5°. Äthylester, dicke, durchsichtige, glänzende Prismen, aus Petroläther, gewöhnlich Zwillinge, anscheinend monosymmetrisch, Schmelzp. 59,5 bis 60°, Siedep. 252° unter Zersetzung. Silbersalz, federartige Nadeln aus Wasser. Natriumamalgam wirkt nicht auf die Säure ein, Brom verwandelt sie rasch in ein Dibromderivat, $C_{16}H_{24}O_4Br_2$ oder $C_{16}H_{22}O_4Br_2$, farblose, glitzernde Blättchen, 2 Mol. Kristallwasser enthaltend, aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 171° unter leichter Zersetzung. Bei der Behandlung mit Bromwasserstoff wird ein Dihydrobromid, $C_{16}H_{26}O_4Br_2$, gebildet, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 169° unter Zersetzung, das bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in die Säure $C_{16}H_{24}O_4$ zurückverwandelt wird. Die Säure wird leicht durch alkalische Permanganatlösung oxydiert. Bei der Behandlung des Produktes mit Chromsäure wird eine bei 89° schmelzende Säure erhalten. Von dem Studium dieser Oxydationsprodukte hofft Verfasser Aufschluß über die Konstitution der Substanz zu erhalten. *Kn.*

Arthur W. Crossley. Die Wechselwirkung zwischen Natriummalonester und Mesityloxyd. Berichtigung[2]. — Nach den dem Verfasser vorher unbekannten Feststellungen Vorländers ist die durch Hydrolyse des Kondensationsproduktes aus Natriummalonester und Mesityloxyd entstehende Substanz *Dimethylhydroresorcin*, $C_8H_{12}O_2$, besitzt also nur die Hälfte des vom Verfasser angenommenen Molekulargewichts und ist trotz ihrer sauren Eigenschaften keine Carbonsäure. *Kn.*

D. Vorländer. Mesityloxyd und Malonsäureester[3]. — Verfasser bemerkt, daß der von Arthur W. Crossley[4] aus

[1]) Chem. News 79, 7—8. — [2]) Daselbst, S. 103. — [3]) Ber. 32, 245. — [4]) Vergl. die vorangehenden Referate.

diesen Substanzen erhaltene Ester nichts anderes ist als der vom Verfasser [1]) beschriebene *Dimethylhydroresorcylsäureäthylester*,



sowie die angeblich zweibasische Säure, $C_{16}H_{24}O_4$, Dimethylhydroresorcin, $C_8H_{12}O_2$. Die Oxydation mit warmer alkoholischer Permanganatlösung führt hauptsächlich zu asymmetrischer Dimethylbernsteinsäure. *S.*

G. Massol. Thermische Untersuchung der normalen Propylmalonsäure. Bildungswärme des Kaliumsalzes im festen Zustande [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet [3]). *S.*

G. Massol. Thermische Daten der normalen Butylmalonsäure [4]). — Die über Schwefelsäure getrocknete *n-Butylmalonsäure* ist wasserfrei. Schmelzp. 98,5°. Sie löst sich in Wasser unter Abkühlung und zwar bei + 15°. 1 Gramm-Mol. in 4 Litern = — 3,98 Cal. Bildungswärme der Kaliumsalze in Lösung gegen 15°, $C_7H_{12}O_4$ aq + KOH aq = $C_7H_{11}O_4K$ aq + 14,53 Cal. — $C_7H_{11}O_4K$ aq + KOH aq = $C_{17}H_{10}O_4K_2$ aq + 13,47 Cal. Hieraus durch Addition $C_7H_{12}O_4$ aq + 2 KOH aq = $C_7H_{10}O_4K_2$ aq + 28,01 Cal. Das leicht zerfließliche Salz wird bei 130° langsam wasserfrei. Das trockene Salz löst sich in Wasser unter Erwärmung, 1 Gramm-Mol. in 8 Litern = + 5,00 Cal. Die Bildungswärme des Salzes berechnet sich zu $C_7H_{12}O_4$ fest + 2 KOH fest = $C_7H_{10}O_4K_2$ fest + $2H_2O$ fest + 46,80 Cal. Fast genau ebenso groß ist die Bildungswärme des neutralen *isopropylmalonsauren* Kaliums (+ 46,34 Cal.) und des *n-amylmalonsauren* Salzes (+ 46,69 Cal.). *S.*

Charles H. Clarke und Edgar F. Smith. Die elektrolytische Oxydation der Bernsteinsäure [5]). — Die Verfasser behaupten, daß die bisherigen Untersuchungen über die Elektrolyse der Bernsteinsäure und fast aller in dieser Richtung untersuchten Säuren infolge der Nichtbeachtung der Stromdichte, Spannung, Temperatur u. s. w., sehr geringen wissenschaftlichen Wert besitzen. Sie haben ihr Augenmerk besonders auf die *Oxydation der Bernsteinsäure* gerichtet und zu diesem Zwecke eine Lösung derselben in bestimmter Menge Natriumhydroxyd und Alkohol in eine Tonzelle gebracht, in welche die Anode tauchte, während die

---

[1]) JB. f. 1897, S. 2060. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 99—100. Die daselbst angeführte Quelle bezieht sich nicht auf Propylmalonsäure, sondern auf Malonsäure. — [3]) Compt. rend. 127, 1223; JB. f. 1898, S. 1062. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 277—278. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 967—972.

Kathode nur mit Natronlauge umgeben wurde. Für die Ableitung der Gase war die Tonzelle mit Gummistopfen und Gasentbindungsrohr versehen. Die Stromstärke variierte bei den einzelnen Versuchen von 0,024 bis 1,55 Amp. für 100 cm^2 Anodenfläche. In einer Anzahl der 37 Versuche wurden Spuren von Oxalsäure und Weinsäure (durch Silberreduktion) nachgewiesen. Die an der Anode entwickelten Gase enthielten Sauerstoff, Äthylen, Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff, außerdem reichlich Kohlensäure, die vom Ätznatron gebunden wurde. Ihre Mengen wurden analytisch bestimmt. Außerdem trat eine Rotfärbung auf, als deren Ursache eine anscheinend aromatische, durch Äther extrahierbare Substanz erkannt wurde, die bei 178° schmolz und bei 169° wieder erstarrte. Auf die Tabellen, welche die unmittelbaren Versuchsresultate wiedergeben, muß hier verwiesen werden. *S.*

M. Minio. Kristallographische Untersuchung des Natriumsuccinats[1]). — Nach Untersuchungen des Verfassers ist das von Brooke beschriebene *Natriumsuccinat* nicht $NaHC_4H_4O_4$, sondern das normale wasserhaltige Salz, $Na_2C_4H_4O_4 + 6H_2O$, gewesen. Kristallographische Einzelheiten sind in der Abhandlung gegeben. *Smdt.*

J. Laborde und L. Moreau. Über die Bestimmung der Bernsteinsäure in gegorenen Flüssigkeiten[2]). — Da das in gegorenen Getränken vorhandene Glycerin mit der *Bernsteinsäure* Ester bildet, wird nach den gewöhnlichen Bestimmungsverfahren zu wenig Säure gefunden. Es ist nötig, die Ester zu verseifen. 50 bis 100 ccm der ausgegorenen Flüssigkeit werden auf dem siedenden Wasserbade in einer Porzellanschale mit 20 g grobem, gewaschenem und geglühtem Sande zur Trockne gedampft. Nachdem die Masse an der Luft wieder weich geworden ist, bringt man sie in einen Kolben von 250 ccm Inhalt, fügt 100 g Schrotkörner hinzu und schüttelt dreimal mit Äther aus. Die Masse ist dann völlig erschöpft. Die Auszüge werden filtriert, der Äther wird abdestilliert und der Rückstand wird mit wenig heißem Wasser aufgenommen. Dann neutralisiert man zunächst mit *n*/10-Lauge (Phenolphtaleïn) und fügt noch einhalbmal so viel Lauge hinzu als zur Sättigung gebraucht wurden. Man dampft zur Trockene ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt *n*/10-Schwefelsäure im Überschuß hinzu, erwärmt kurze Zeit, um die Kohlensäure zu vertreiben und titriert den Säureüberschuß

[1]) Rivista di Mineral. 17, 89—95; Zeitschr. Kristall. 31, 415—416; Ref. Chem. Centr. 70, II, 416. — [2]) Annal. de l'inst. Past. 13, 657—664.

mit *n*/10-Lauge zurück. Durch Berechnung findet man die gesamte Bernsteinsäure. Die so erhaltenen Werte sind etwas zu hoch (0,1 bis 0,2 auf 1 Liter), weil beim Eindampfen nicht alle flüchtigen Säuren fortgehen. Um sie ganz fortzuschaffen, versetzt man die mit Alkali gesättigte Flüssigkeit mit Weinsäure, destilliert die flüchtigen Säuren ab, entfernt aus dem mit Äther aufgenommenen Rückstande die etwa mit in Lösung gegangene Weinsäure als Weinstein und verfährt dann wie oben angegeben. Bei unvollständig vergorenen Flüssigkeiten versagt die Methode, sobald größere Zuckermengen vorhanden sind. Man dampft in diesem Falle bis zur Sirupdicke ein, fügt 10 bis 20 ccm Alkohol und den Schrot hinzu, schüttelt mit 50 ccm Äther aus, gießt den Äther ab, fügt von neuem etwas Alkohol hinzu, schüttelt mit Äther und wiederholt dies etwa noch zweimal. Man destilliert dann den Äther ab und behandelt den Rückstand dann wie bei den vergorenen Flüssigkeiten. Bei Flüssigkeiten, die nicht eine rein alkoholische Gärung durchmachten, ist das Verfahren nicht anwendbar. *Smdt.*

Hans Stobbe. Über die Produkte der Einwirkung gesättigter Ketone auf Bernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat [1]). — Die frühere Angabe, daß bei der *Kondensation von Ketonen mit Bernsteinsäureester* je zwei stereoisomere Säuren, und zwar disubstituierte Itakon-, bezw. Atikonsäuren entstehen, wird dahin berichtigt, daß es sich nicht um stereoisomere, sondern um strukturisomere Säurepaare handelt. Die als Atikonsäuren bezeichneten Säuren sind γ-δ-Säuren; die früher beschriebenen Säuren sind demnach zu bezeichnen als *γ-Phenyl-γ-methylenbrenzweinsäure* (aus Acetophenon), *γ-Methyl-γ-äthylidenbrenzweinsäure* (aus Methyläthylketon), *γ-Phenyl-γ-benzilidenbrenzweinsäure* (aus Desoxybenzoin), *γ-Benzyl-γ-benzilidenbrenzweinsäure* (aus Dibenzylketon). *Smdt.*

William A. Bone. Eine neue Methode zur Darstellung unsymmetrischer Dimethyl- und Trimethylbernsteinsäuren [2]). — Wird Natriummalonester oder Natriummethylmalonester mit α-Bromisobuttersäureester behandelt, so wird eine Mischung von Estern von Tricarbonsäuren erhalten. Dieselbe liefert nach der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure ein Gemenge isomerer Methylderivate der Bernsteinsäure und der Glutarsäure, unter denen jedoch die der Glutarsäure überwiegen, während die Ausbeute an den isomeren

---

[1]) Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1898, II, 93—98; Ref. Chem. Centr. 70, II, 26. — [2]) Chem. News 79, 55.

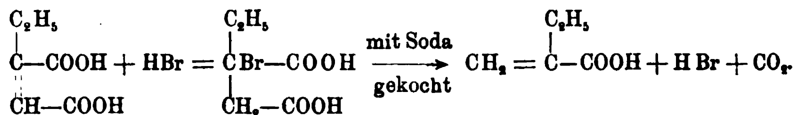
Bernsteinsäuren sehr klein ist. Das ist dem Umstande zuzuschreiben, daß in der stark alkalischen Lösung der α-Bromisobuttersäureester leicht Bromwasserstoff abspaltet, unter Bildung von Methacrylsäureester, welcher sich dann mit dem Malonester oder dem Methylmalonester nach folgender Gleichung kondensiert: $(COO.Äth.)_2CH_2 + CH_2:C(CH_3).COO.Äth. = (COO.Äth)_2CH.CH_2.CH(CH_3).COO.Äth.$ Der entstehende Ester gibt dann nach der Hydrolyse eine methylierte Glutarsäure. Erhitzt man aber die in Alkohol fast unlösliche Natriumverbindung des Cyanessigesters mit einer alkoholischen Lösung von α-Bromisobuttersäureester, so spaltet letzterer keinen Bromwasserstoff ab, sondern reagiert durchaus normal mit dem Natriumcyanessigester nach folgender Gleichung: $(COO.Äth.)(CN)CHNa + BrC(CH_3)_2COO Äth. = (COO Äth.)(CN)CH . C(CH_3)_2.COO Äth. + NaBr.$ Man erhält so eine sehr gute Ausbeute an unsymmetrischem *Dimethylcyanbernsteinsäureester*, der nach der Hydrolyse die theoretische Menge an *unsymmetrischer Dimethylbernsteinsäure* vom Schmelzp. 139 bis 140° liefert. Der unsymmetrische Dimethylcyanbernsteinsäureester enthält noch ein durch Natrium ersetzbares Wasserstoffatom. Die in Alkohol lösliche Natriumverbindung reagiert leicht mit Jodmethyl unter Bildung von *Trimethylcyanbernsteinsäureester* und dieser kann durch Verseifung in *Trimethylbernsteinsäure* übergeführt werden. Mittels dieser Reaktionen können die besprochenen Säuren leicht in größeren Mengen dargestellt werden. *Kn.*

William A. Bone und Charles H. G. Sprankling. Untersuchungen über alkylsubstituierte Bernsteinsäuren. Teil I. Methoden der Darstellung [1]. — Die im vorigen Referat behandelte neue Methode wird nochmals ausführlich besprochen. Aus dem experimentellen Teil ist nachzutragen: *β-Methylcyanbernsteinsäureester*, aus Natriumcyanessigester und α-Brompropionsäureester, Öl, Siedep. 160 bis 165°; *α,β-Dimethylcyanbernsteinsäureester*, aus dem vorigen durch Methylierung, Öl, Siedep. 159 bis 162° (15 bis 20 mm); *β,β-Dimethylcyanbernsteinsäureester*, aus Natriumcyanessigester und α-Bromisobuttersäureester, Siedep. 166 bis 170° (17 mm); *Trimethylcyanbernsteinsäureester*, durch Methylierung des vorigen, Siedep. 157 bis 158° (20 mm); *Methylbernsteinsäure*, Schmelzp. 111°; Anhydrid, Schmelzp. 5 bis 10°; Monoanilid, Schmelzp. 148 bis 149°; *Trans-s-dimethylbernsteinsäure*, Schmelzp. 209°; Anhydrid, Schmelzp. 41 bis 43°; Monoanilid, Schmelzp. 169 bis 171°;

[1] Chem. Soc. J. 75, 839—864.

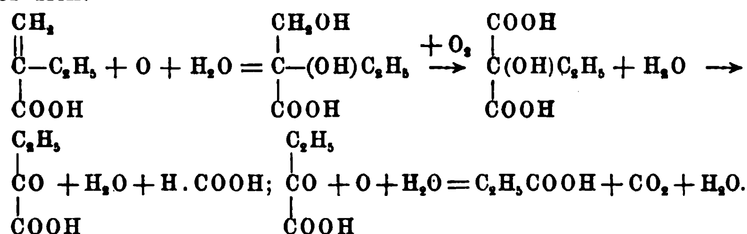
Cis-s-dimethylbernsteinsäure, Schmelzp. 128°; Anhydrid, Schmelzp. 91°; Monoanilid, Schmelzp. 136 bis 137°; *as-Dimethylbernsteinsäure*, Schmelzp. 140 bis 141°; Anhydrid, Schmelzp. 31°; Monoanilid, Schmelzp. 186 bis 187°; *Trimethylbernsteinsäure*, Schmelzp. 148 bis 149°; Anhydrid, Schmelzp. 38°; Monoanilid, Schmelzp. 135°. Dissoziationskonstanten: Methylbernsteinsäure, $K = 0{,}008\,54$; Trans-s-Dimethylbernsteinsäure, $K = 0{,}0196$; Cis-s-Dimethylbernsteinsäure, $K = 0{,}012\,35$; as-Dimethylbernsteinsäure, $K = 0{,}008\,05$; Trimethylbernsteinsäure, $K = 0{,}0321$. *Kn.*

W. Ssemenow. Über β-Bromalkylbernsteinsäuren als Vereinigungsprodukte von Bromwasserstoff mit den Homologen der Citraconsäure[1]. — Verfasser geht bei seinen Versuchen von den Anhydriden der Alkylcitraconsäuren aus, die er sich durch Einwirkung von Chloracetyl auf die Alkylmesaconsäuren herstellt. Durch zwei- bis dreimalige fraktionierte Destillation im Vakuum erhält er reine, konstant siedende Produkte. An Bromwasserstoff verwendet er einen weit größeren Überschuß als Fittig[2], wodurch er eine vollständige Umsetzung des teuren Ausgangsmaterials, ferner ein reines Produkt und fast vollständige Kristallisation dank der Schwerlöslichkeit desselben in der Bromwasserstoffsäure erreicht. Zum entsprechenden Anhydrid werden $2^1/_2$ Vol.-Tle. Bromwasserstoffsäure 1,49 gegeben und das Gemisch bei 0° mit HBr-Gas vollständig gesättigt. Das nun zugeschmolzene, birnenförmige Gefäß wird 4 bis 5 Monate sich selbst überlassen, zumal die Kristallisation erst nach einem Monat beginnt. — *β-Bromäthylbernsteinsäure* aus Methylcitraconsäureanhydrid und HBr dargestellt. Ausbeute 99,4 Proz. Sie bildet Drusen von langen Prismen und breiten, flachen Kristallen, die den gleichen Schmelzp. 139 bis 140° zeigen. Aus warmem Wasser umkristallisiert, ergeben sie große Kristalle des monoklinen Systems vom Schmelzp. 140 bis 141°. Sie sind sehr leicht löslich in Äther und warmem Wasser, ziemlich leicht in Chloroform, weniger in kaltem Wasser und schwer löslich in Benzol. Die Konstitution der Säure weist Verfasser durch Zersetzung derselben durch Soda nach. Er stellt folgende Reaktionsgleichung auf:



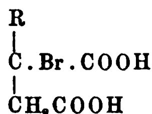
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 115—135; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1072. — [2]) Ann. Chem. 188, 77.

Auch die Analyse der erhaltenen Säure stimmt überein mit der Formel für die *α-Äthylacrylsäure.* Ihr Siedep. = 180,5°; $d_0^0 = 1{,}0106$. Sie ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und in Wasser leicht löslich. Kohlensaure Salze werden leicht zersetzt. Dargestellt und analysiert werden das Ca-, Ba- und Ag-Salz. Die ungesättigte Natur der Säure wird sowohl mit Brom als auch mit Chamäleonlösung nachgewiesen. Ihre Konstitution wird durch Oxydation mit 1/2 Proz. Kaliumpermanganatlösungen nachgewiesen. Sie geht nach folgendem Schema vor sich:



Das erste Oxydationsprodukt, die *α-Äthylglycerinsäure*, wird durch Darstellung des Bleisalzes gereinigt, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die aus Äther umkristallisierte Säure zeigt vierseitige lange Prismen vom Schmelzp. 99 bis 100°. Die weiter entstehende Propionsäure wird zur Analyse in ihr Silbersalz und die Ameisensäure in das Bleisalz übergeführt. Ferner wird auch die Isomerisationsfähigkeit der α-Äthylacrylsäure beim Erhitzen derselben mit konzentrierter H_2SO_4 im Bombenrohr während 10 Stunden auf 100° erwiesen. Es entstand dabei *Tiglinsäure* in Tafeln vom Schmelzp. 64 bis 65°. Außer α-Äthylacrylsäure wird bei der Zersetzung der β-Bromäthylbernsteinsäure eine ganz geringe Menge nicht flüchtiger, kristallisierter Säure erhalten, die nicht weiter untersucht wurde. Das gleiche gilt von den folgenden Säuren. *β-Brompropylbernsteinsäure* aus Äthylcitraconsäureanhydrid und HBr dargestellt. Ausbeute 92 Proz. Kristallisiert in flachen, einseitigen Prismen, die sich ganz eigentümlich symmetrisch in Kreisen anordnen. Aus Wasser oder Chloroform umkristallisiert, zeigen sie den Schmelzp. 122 bis 123°. Die Zerlegung durch Sodalösung geht analog der obigen vor sich. Die *α-Propylacrylsäure* ist weniger löslich, siedet bei 199°; $d_0 = 0{,}9338$. Kohlensaure Salze werden langsamer zerlegt. Dargestellt und analysiert wurden das Ca-, Ba- und Ag-Salz. Auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat geht ganz analog vor sich. Die *α-Propylglycerinsäure* bildet rechtwinkelige Tafeln vom Schmelzp. 94 bis

95°, ferner entstehen Buttersäure und Ameisensäure. *β-Bromisopropylbernsteinsäure* aus Dimethylcitraconsäureanhydrid und HBr dargestellt. Ausbeute 88,7 Proz. Das rohe Produkt, das durch warmes Wasser schon zersetzt wird, hat den Schmelzp. 152° und wird direkt weiter verwandt, da die Analyse eine genügende Reinheit derselben ergab. Bei der Zersetzung mit Sodalösung entsteht analog *α-Isopropylacrylsäure* vom Siedep. 192,5 bis 193°, $d_0 =$ 0,9854. Sie ist in Wasser noch schwerer löslich und zersetzt kohlensaure Salze erst beim Erwärmen. Dargestellt werden das Ca- und Ag-Salz. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat ergibt analog *α-Isopropylglycerinsäure*, Schmelzp. 102 bis 103°. Auf die flüchtigen Säuren wurde dieses Mal nicht Rücksicht genommen. — Den erhaltenen Bromalkylbernsteinsäuren kommt somit die allgemeine Konstitution



zu, und sie sind daher als β-Bromalkylbernsteinsäuren zu bezeichnen. Eine richtende Wirkung übt daher in der Hauptsache die am Ende der Kette stehende Carboxylgruppe aus. Wie weit auch die zweite Carboxylgruppe in Frage kommt, läßt Verfasser noch unentschieden. *Lj.*

W. Ssemenow. Der Einfluß eines Sodaüberschusses auf die Zersetzung von β-Bromalkylbernsteinsäuren[1]). — Schon in seiner früheren Abhandlung[2]) weist Verfasser darauf hin, daß bei der Zersetzung von β-Bromalkylbernsteinsäuren neben den Alkylacrylsäuren auch geringe Mengen nicht flüchtiger, kristallinischer Säuren entstehen, die sich als β-Oxyalkylbernsteinsäuren identifizieren lassen. Ein kleinerer oder größerer Überschuß an Soda begünstigt ihre Bildung und scheint die Konzentration der Lösung eine weniger wesentliche Rolle zu spielen. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich: $R{-}CBr.COOH{-}CH_2.COOH + H_2O = R{-}C(OH).COOH{-}CH_2.COOH + HBr$. *β-Oxyäthylbernsteinsäure*, $C_2H_5{=}C(OH)COOH{-}CH_2COOH$. Aus Äther kristallisiert sie in kurzen Prismen vom Schmelzp. 131 bis 133°. Dargestellt und analysiert wird das Ca-Salz ($+ 2H_2O$), ein kristallinischer Niederschlag. *β-Oxypropylbernsteinsäure*. Kristallisiert aus Äther in zarten Fäden vom Schmelzp. 127 bis 128°. Die Einheitlichkeit des

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 283—296. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat.

erhaltenen Produktes wird durch fraktionierte Kristallisation des Ca-Salzes (+ $2\,H_2O$) nachgewiesen. *β-Oxyisopropylbernsteinsäure (β-Oxypimelinsäure).* Rechtwinklige Kristalle vom Schmelzp. 165 bis 166°. Von den drei möglichen Konstitutionsformeln:

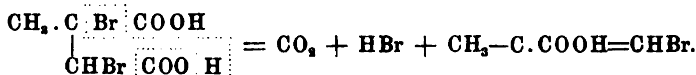
I. $(CH_3)_2{=}C(OH){-}CH.COOH{-}CH_2.COOH$,
II. $(CH_3)_2{=}CH{-}C(OH).COOH{-}CH_2.COOH$,
III. $(CH_3)_2{=}CH{-}CH.COOH{-}CH(OH).COOH$,

kommt ihr die Formel II zu, während I der Diaterebinsäure und III der von Schleicher[1]) dargestellten Säure entsprechen dürfte (Schmelzp. 154°), wenn letztere überhaupt diese Zusammensetzung hat, zumal Schleicher den Prozentgehalt bei seiner Elementaranalyse falsch berechnet. Außerdem entsteht bei dieser Zersetzung eine geringe Menge in Wasser und Äther schwer löslicher *Dimethylitaconsäure*, lange Prismen vom Schmelzp. 154 bis 156°, die beim Erwärmen mit H_2SO_4 auf 50° die Terebinsäure liefert. Ihre Bildung entspricht möglicherweise der Formel: $(CH_3)_2{=}CH{-}C(OH).COOH{-}CH_2.COOH{-}H_2O{=}(CH_3)_2{=}C{=}C.COOH{-}CH_2COOH$. Doch ist sie noch fraglich, da das angewandte Ausgangsmaterial nicht absolut rein war. *β-Oxypyroweinsäure*, Schmelzp. = 115 bis 117°. Ihre Bildung ist von Fittig und Landolt[2]) nicht beobachtet worden, da sie als Zersetzungsprodukt neben wenig Mesaconsäure nur Metacrylsäure in fast quantitativer Ausbeute erhielten. Mesaconsäure kann vom Verfasser nicht nachgewiesen werden. Verfasser teilt ferner des näheren seine Arbeitsmethode mit und stellt auf Grund vieler Versuche Beobachtungen über die Dauer der Reaktion und den Einfluß des Sodaüberschusses auf die Ausbeute an. Er glaubt, daß letzterer auch auf anders konstituierte Verbindungen von Einfluß ist, wie das die Dibromhydratropasäure zeigt. *Lj.*

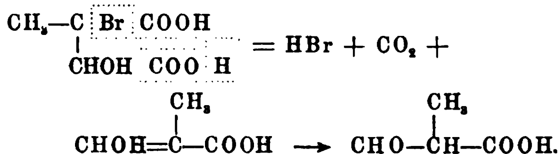
W. Ssemenow. Der Einfluß eines Sodaüberschusses auf die Zersetzung der Dibromcitrapyroweinsäure[3]). — Während nach Fittig und Krusemark[4]) die Dibromcitrapyroweinsäure in alkalischer Lösung, HBr, CO_2, Brommetacrylsäure und Propionaldehyd als einzige Zersetzungsprodukte liefert, ist nach den eben mitgeteilten Untersuchungen des Verfassers[5]) bei einem Sodaüberschuß ein Zerfall der Dibromsäure auch noch im Sinne folgender Gleichung zu erwarten: $C_5H_6Br_2O_4 + 2\,H_2O = C_5H_6(OH)_2O_4 + 2\,HBr$. Versuche in dieser Richtung zeigen zwar, daß Dioxypyroweinsäure mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden kann,

[1]) Ann. Chem. 267, 132. — [2]) Daselbst 188, 80. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 296—305. — [4]) Ann. Chem. 206, 6. — [5]) Vergl. das vorangehende Referat.

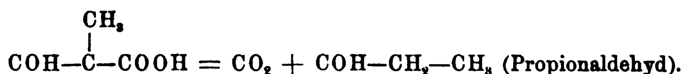
doch bewirkt der Sodaüberschuß in der Tat eine Hintenanhaltung der Zersetzung, indem als drittes Reaktionsprodukt die *Oxycitraconsäure* in guter Ausbeute erhalten wird. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in schönen Drusen von durchsichtigen Prismen, die bei 140° unter Schäumen und großer Volumvermehrung sich blähen und zersetzen. Verfasser versucht nun durch eingehende Erörterungen die Entstehung der einzelnen Reaktionsprodukte zu erklären. Die Bildung der Brommetacrylsäure nach folgender Gleichung unterliegt keinem Zweifel:



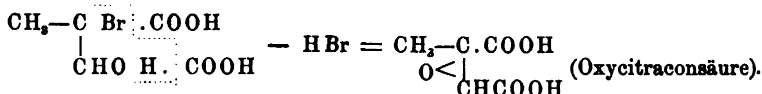
Schwieriger läßt sich die Entstehung des von Fitttig und Krusemark unzweifelhaft nachgewiesenen Propionaldehyds erklären. Nach Verfassers Meinung verläuft die Reaktion folgendermaßen: Das in α-Stellung befindliche Haloid wird leicht gegen OH ausgetauscht: CH_3–CBr.COOH–CHBr.COOH + H_2O = CH_3–CBr.COOH–CH(OH)COOH + HBr. Die Säure zerfällt analog den β-substituierten Säuren:



Als β-Aldehydsäure zerfällt diese Formylpropionsäure analog den β-Ketonsäuren:



Bei Sodaüberschuß wird der Zerfall eingeschränkt:



Auf ganz analoge Weise erklärt Verfasser den Zerfall der Dibromhydratropasäure, C_6H_5–CBr.COOH–CH_2Br, in Acetophenon und Atroglycerinsäure, C_6H_5.C(OH).COOHCH$_2$(OH). *Lj.*

Edv. Hjelt. Über Isobutylbernsteinsäure [1]). — Mit Rücksicht auf die Publikation von Fittig, Burwell und Thron [2]) über die

[1]) Ber. 32, 529. — [2]) Dieser JB., S. 1045 u. 1048.

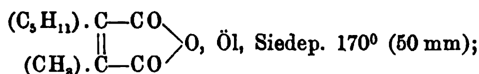
Isobutylbernsteinsäure teilt Verfasser seine Untersuchung dieser Säure mit, welche er aus Isobutyläthantricarbonsäure (dargestellt aus Äthantricarbonsäureester und Isobutylbromid und Verseifen des Esters) erhielt. Die aus Benzol kristallisierte Säure schmolz bei 105°, die aus Wasser kristallisierte bei 107°. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{12}O_4Ba$, ist leicht, das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_4Ca$, schwer löslich. Das *Anhydrid* ist flüssig; wird es in Benzollösung mit p-Toluidin versetzt, so scheidet sich bald die *p-Tolilsäure*, $C_6H_{12}(CO_2H)CONHC_7H_7$, aus, die sich in Alkohol und Chloroform leicht löst und aus ersterem in kleinen Kristallblättern vom Schmelzp. 135 bis 136° kristallisiert. Mit Acetylchlorid erwärmt, gibt sie das *p-Tolil*, $C_6H_{12}(CO)_2NC_7H_7$, das unscharf bei 104 bis 108° schmilzt, sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin löst und aus heißem Ligroin in kleinen Blättern kristallisiert. *S.*

William A. Bone und C. H. G. Sprankling. Die symmetrische Diisopropylbernsteinsäuren [1]. — Durch Einwirkung von Isopropylbromid auf die Natriumverbindung des Isopropylcyanbernsteinsäureesters und nachfolgende Hydrolyse des so erhaltenen Esters gelang es den Verfassern, zwei isomere, *symmetrische Diisopropylbernsteinsäuren* darzustellen. Die trans-Säure ist unlöslich in Benzol, schmilzt bei 226° und besitzt die Dissoziationskonstante $K = 0{,}0108$. Die cis-Säure ist in warmem Benzol löslich, schmilzt bei 171 bis 172° und weist die Affininitätskonstante $K = 0{,}2255$ auf. Beide Säuren geben nach der Behandlung mit Acetylchlorid flüssige Anhydride. Diese bilden beim Auflösen in Natronlauge die Natriumsalze der ursprünglichen Säuren. Wird das Anhydrid der trans-Säure einige Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, so geht es in das Anhydrid der cis-Säure über, so daß auf diesem Wege die cis-Säure aus der Transmodifikation erhalten werden kann. Das Verhalten der neuen Säuren gegen Acetylchlorid und gegen Essigsäureanhydrid ist in jeder Beziehung dem der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren ähnlich. Die Calciumsalze beider Säuren sind wenig löslich. — — Vorangehende Bearbeiter der Materie hatten nur die cis-Säure erhalten. Auwers bemerkt, daß die symmetrische Diisopropylbernsteinsäure, ungleich den anderen symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren lediglich in einer Modifikation existiert. *Kn.*

W. Trevor Lawrence. Methylisoamylbernsteinsäure [2]. — Erhitzt man molekulare Mengen von α-Methyl-α'-Cyanbernsteinsäure-

[1]) Chem. News 79, 283. — [2]) Daselbst 80, 10.

ester, Isoamylbromid und Natriumäthylat und destilliert das Kondensationsprodukt unter vermindertem Druck, so erhält man *α-Methyl-α'-Cyan-α'-Isoamylbernsteinsäureester*, $COOAe.C(C_5H_{11})(CN).CH(CH_3).COOAe$, der nach der Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern eine halbfeste, saure, wahrscheinlich aus der Cyanbernsteinsäure bestehende Masse liefert. Eine ähnliche Säure wurde auf folgende Weise bereitet: Isoamylessigsäure wurde durch Brom und Phosphorpentabromid in das Säurebromid der α-Bromisoamylessigsäure umgewandelt, welches, mit Alkohol behandelt, *α-Bromisoamylessigsäureäthylester*, $(C_5H_{11}).CHBr.COOAe$, Siedep. 146° (65 mm), liefert; dieser kondensiert sich mit Natriumcyanessigester unter Bildung von *α-Cyan-α'-isoamylbernsteinsäureäthylester*, $COOAe.CH(CN).CH(C_5H_{11}).COOAe$, Siedep. 196° (35 mm). Die durch Verseifung daraus erhältliche *Isoamylbernsteinsäure*, $COOH.CH_2.CH(C_5H_{11}).COOH$, Siedep. 76°, ist identisch mit der von Fittig und Schirmacher[1]) erhaltenen. Durch Behandlung mit Jodmethyl und Natriumäthylat wird der Ester in *α-Cyan-α-Methyl-α'-Isoamylbernsteinsäureester*, $COOAe.C(CN)(CH_3).CH(C_5H_{11}).COOAe$, Siedep. 185° (30 mm), umgewandelt, der bei der Hydrolyse eine ähnliche Cyanbernsteinsäure, wie die oben erwähnte, ergibt. Diese Cyansäuren liefern, ihrerseits hydrolysiert, ein Gemenge von trans- und cis-Methylisoamylbernsteinsäuren, $COOH.CH(CH_3).CH(C_5H_{11}).COOH$, die durch Destillation im Wasserdampf, mit welchem die cis-Säure flüchtig ist, oder mittels Ligroin, in welchem die trans-Modifikation sich löst, getrennt werden können. — *Trans-Methylisoamylbernsteinsäure* kristallisiert aus Benzol oder heißem Wasser in Prismen, Schmelzp. 141 bis 142°, und wird durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid, Siedep. 170° (25 mm), übergeführt. *Cis-Methylisoamylbernsteinsäure* läßt sich nicht leicht umkristallisieren; sie wurde aus dem reinen Anhydrid als kristallinisches Pulver, Schmelzp. 93°, erhalten; Anhydrid, durch Einwirkung von Acetylchlorid, Öl, Siedep. 187° (50 mm), Anilid, Schmelzp. 116°. Erhitzt man das Anhydrid zehn Stunden in verschlossenem Gefäß mit Brom und Chloroform, so wird es in *β-Isoamylcitraconsäureanhydrid* umgewandelt,



die freie Säure scheint nicht zu existieren. Beim Behandeln mit Anilin geht das Anhydrid, das Permanganat in der Kälte

[1]) Ann. Chem. 304, 298; dieser JB., S. 1049.

reduziert, in ein Anilid über, Nadeln, Schmelzp. 71°, aus Methylalkohol. *Kn.*

P. A. Meerburg. Über einige Derivate der Pyroweinsäure (Methylbernsteinsäure) und Glutarsäure [1]). — *Neutraler Pyroweinsäuremethylester* [2]) siedete bei 99,5 bis 100° (32 mm), 197,5 bis 198° (750,7 mm). $D_4^{15} = 1,078\,72$, $D_4^{16} = 1,077\,62$. *Pyroweinsäuremethylamid*, $C_5H_6O_2(NHCH_3)_2$, sowohl aus dem Methylester, als aus dem Chlorid — einer bei 87° (15 mm) siedenden Flüssigkeit — durch Einwirkung von Methylamin dargestellt, bildete, aus Benzol kristallisiert, feine Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165° [3]), löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Äther. *Pyroweinsäuredimethylamid*, $C_5H_6O_2[N(CH_3)_2]_2$, durch Einwirkung des Pyroweinsäurechlorids auf eine ätherische Lösung von Dimethylamin bei 0° erhalten, ist in Äther löslich, aber dadurch nicht vollkommen vom salzsauren Dimethylamin zu trennen. Besser gelingt dies durch Petroläther, worin das Amid löslich ist. Flüssig (noch bei — 60). Siedep. 115 bis 120° (0,5 bis 1 mm). *Neutraler Glutarsäuremethylester* destillierte bei 93,5 bis 94,5° (13 mm); 213,5 bis 214° (751,5 mm). $D_4^{15} = 1,093\,37$. Glutarsäurechlorid [Siedep. 100° (15 mm)] gibt mit ätherischer Methylaminlösung *Methylglutaramid*, $C_5H_6O_2(NHCH_3)_2$, das vom salzsauren Methylamin durch Lösen in Benzol getrennt wurde. Es kristallisiert aus einer mit Benzol bis zur beginnenden Trübung versetzten Lösung in Chloroform in ziemlich großen Nadeln vom Schmelzp. 126°, unlöslich in Äther und Petroläther, löslich in Benzol, sehr leicht in Wasser, Chloroform, Aceton. *Dimethylglutaramid* ist in Äther löslich und kristallisiert aus Chloroform in großen, dicken, äußerst hygroskopischen Kristallen vom Schmelzp. 49 bis 51°. Die folgenden Tafeln enthalten die Siede- bezw. Schmelzpunkte der bis dahin bekannten Methyl- und Äthylester, Amide und Methylamide der zweibasischen Fettsäuren, sowie die spezifischen Gewichte der Ester bei 15° und zwar getrennt, wie die beiden Reihen der Säuren mit paarer und unpaarer Kohlenstoffatomzahl, wobei jedoch die Derivate der methylierten Säuren zu denen der ursprünglichen gestellt sind, da sie sich denselben anschließen.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 367—377. — [2]) Vergl. Brühl, JB. f. 1893, S. 754. — [3]) Henry, JB. f. 1885, S. 1334, hatte den Schmelzp. 113 bis 115° angegeben.

Name der Säure	Methylester Siedep.	Äthylester Siedep.	Amid Schmelzp.	Methylamid Schmelzp.	Dimethylamid Schmelzp.
Oxalsäure	163,5°	184—186,1°	—	210°	80°
Bernsteinsäure	195,2	216	243°	175	81
(Pyroweinsäure)	197,5—198	217,5—218,5	175	165	—
Adipinsäure	—	245	220	151—153	—
Korksäure	—	282—286	—	—	—
Sebacinsäure	—	307—308	208	—	—
Malonsäure	181,5	198	170	186	—
(Methylmalonsäure)	178—179,5	196,5 [1]	206	154	—
(Dimethylmalonsäure)	177—178	194,5 [2]	—	—	—
Glutarsäure	213,5	236,5—237	176	126	49—51

Name der Säure	Methylester D^{15}	Äthylester D^{15}
Oxalsäure	1,147 9 (bei 54°)	1,085 63
Bernsteinsäure	1,126 11	1,046 45
Pyroweinsäure	1,078 72	1,018 85
Korksäure	1,014 (bei 18°)	0,985 16
Sebacinsäure	—	0,968 24
Malonsäure	1,160 28	1,061 04
(Methylmalonsäure)	1,107	1,021 32
(Dimethylmalonsäure)	1,071	1,001 53
Glutarsäure	1,093 37	1,028 4
Pimelinsäure	—	0,998 8

Auf die hieran geknüpften Bemerkungen über die sich zeigenden Regelmäßigkeiten und Unregelmäßigkeiten muß verwiesen werden.

S.

D. Vorländer u. M. Kohlmann. Überführung der Hydroresorcine in Glutarsäuren [3]. — Während bei der Oxydation der Hydroresorcine mit Kaliumpermanganat neben Glutarsäuren auch substituierte Bernsteinsäuren entstehen, verläuft die Oxydation mit unterbromigsaurem Alkali glatt (jedoch bilden sich auch hierbei Bromoform und Bromhydroresorcine). Die Einwirkung wird zuerst (vier bis fünf Stunden lang) in der Kälte, dann (drei bis

[1]) Nach Krestowikoff, dagegen nach Perkin 198,5—199,5°. — [2]) Nach Thorne, dagegen nach Perkin 196,2—196,7°. — [3]) Ber. 32, 1878—1879.

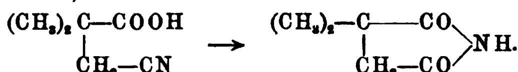
vier Stunden) bei 40 bis 50° vollzogen. Auf diese Art wurde aus Hydroresorcin *Glutarsäure*, aus Dimethylhydroresorcin *β,β-Dimethylglutarsäure*[1]), aus Phenylhydroresorcin *β-Phenylglutarsäure* gewonnen. Letztere schmilzt bei 138°, ihr *Dimethylester* bei 86°, die Ausbeute beträgt 89 Proz. Auch Methyl- und Furylhydroresorcin werden zu den entsprechenden Glutarsäuren oxydiert. *S.*

W. Ssemenow. Über β-Bromglutarsäure. Vorläufige Untersuchung[2]). — Verfasser dehnt seine Untersuchungen über die Anlagerung der Elemente der Halogenwasserstoffe[3]) an ungesättigte zweibasische Säuren auf die Glutaconsäure aus und erhält *β-Bromglutarsäure*, woraus folgt, daß diejenige der beiden endständigen Carboxylgruppen eine richtende Wirkung ausübt, die der Doppelbindung am nächsten steht. Die Glutaconsäure wird nach den Angaben von Pechmann und Jenisch[4]) dargestellt und erhält Verfasser bei einiger Abänderung in der Ausführung ganz günstige Resultate. Er führt die rohe Oxyglutarsäure direkt durch H_2SO_4 in Glutaconsäure über und erhält ein Produkt vom richtigen Schmelzp. 131 bis 133°. Zur Anlagerung von HBr wird die Glutaconsäure mit der drei- bis vierfachen Menge einer bei 0° gesättigten HBr versetzt und im Bombenrohr auf 40° erwärmt. Über Nacht verwandelt sich der Inhalt der Röhre bei Zimmertemperatur in einen Kristallbrei von Bromglutarsäure. Der Habitus der Kristalle ist ein verschiedener (kompakte Kristalle und dünne, durchsichtige Täfelchen), doch zeigen alle nach dem Trocknen den gleichen Schmelzp. von 139 bis 140°. Zur Feststellung der Struktur wird die erhaltene Bromglutarsäure durch einen Sodaüberschuß zersetzt und hätte die Reaktion nach Analogie mit den früheren Versuchen nach folgenden Gleichungen vor sich gehen müssen: $CH_2COOH{-}CHBr{-}CH_2.COOH = CH_2{=}CH{-}CH_2COOH + CO_2 + HBr$ und $CH_2COOH{-}CHBr{-}CH_2COOH + H_2O = CH_2COOH{-}CH(OH){-}CH_2COOH + HBr$, falls die β-Bromglutarsäure vorlag. Erhalten wird in der Tat β-Oxyglutarsäure und eine flüchtige, ungesättigte Säure der Zusammensetzung $C_4H_6O_2$, die jedoch nicht als die zu erwartende Vinylessigsäure identifiziert werden konnte, aber auch in den Eigenschaften ihres Ca- und Ba-Salzes mit den bekannten Crotonsäuren nicht übereinstimmt. Die genauere Untersuchung dieses Punktes behält sich Verfasser noch vor. *Lj.*

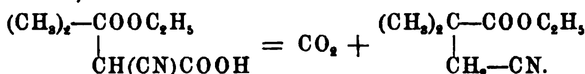
---

[1]) Vergl. Komppa, dieser JB., S. 1024. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 386—394. — [3]) Daselbst, S. 115. — [4]) Ber. 24, 3250; JB. f. 1891, S. 1707.

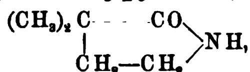
E. E. Blaise. Untersuchungen über die α,α-Dimethylglutarsäure [1]). — Cyandimethylbernsteinsäureester [2]) wurde durch gemäßigte Verseifung mit Natriumäthylat und der berechneten Menge Wasser in die kristallinische *Cyandimethylbernsteinsäure* übergeführt. Diese zersetzt sich gegen 123°, aber nicht in Cyandimethylpropionsäure, sondern in das bei 106° schmelzende *Dimethylsuccinimid*,



Dagegen wird der *Cyandimethylpropionsäureester* (Siedep. 217 bis 220°) durch Erwärmen des *sauren Cyandimethylbernsteinsäureesters* erhalten,



Seine Reduktion gelingt sehr schwierig. Durch schnellstes Eintragen von 100 g Natrium in eine kochende Lösung von 15 g Ester in 1 kg absolutem Alkohol wurde jedoch der entsprechende *Aminsäureester*, $(CH_3)_2C(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$, erhalten und als *salzsaures Salz* (Kristallnadeln vom Schmelzp. 112°) isoliert. Das *Bromhydrat* schmilzt bei 141°, das *Sulfat* bei 145°. Versucht man, aus diesen Salzen die freie Aminsäure darzustellen, so erhält man das entsprechende *β,β-Dimethylpyrrholid*,



perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 65 bis 67° und Siedep. 237°. Alle diese Aminoderivate können auch aus der *α,α-Dimethylglutarsäure* erhalten werden. Das Anhydrid dieser Säure wird durch absolut-alkoholisches Ammoniak in Ammoniumdimethylglutaramat verwandelt. Das hieraus dargestellte Natriumsalz gibt beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit und Alkali auf 70° die obige Aminosäure, die durch Esterifizierung mittels Alkohol und Salzsäure in Gestalt des bromwasserstoffsauren Aminoesters (Schmelzp. 141°) isoliert wurde. Auch das Pyrrholidon wurde bereitet. *S.*

E. E. Blaise. Untersuchungen über die Synthese der α,α-Dimethylglutarsäure [3]). — Ist wie die folgende Abhandlung: Reduktion des Cyandimethylpropionsäureesters [4]) und die weitere: Um-

---

[1]) Compt. rend. **128**, 676—678. — [2]) Barthe, JB. f. 1894, S. 1197. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 535—542. — [4]) Daselbst, S. 542—546.

wandlung der α,α-Dimethylglutarsäure in β,β-Dimethylpyrrolidon[1]), eine ausführliche Darlegung der vorstehend referierten Untersuchung. *S.*

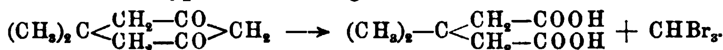
E. E. Blaise. Darstellung und Derivate der α,α-Dimethylglutarsäure[2]). — *α,α-Dimethylglutarsäure* kann entweder durch Oxydation von β-Campholensäure nach Béhal[3]) oder durch Oxydation von Isolauronolsäure nach Blanc[4]) dargestellt werden. Letztere Methode ist vorzuziehen, weil Isolauronolsäure leichter zu erhalten ist. 75 g derselben von der ersten, noch etwas aluminiumhaltigen Kristallisation wurden in einem langhalsigen Kolben von 3 Liter mit einer Mischung von 545 ccm reiner Salpetersäure und 455 g Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Sobald salpetrige Dämpfe auftreten, überläßt man den Kolben sich selbst; nach drei bis vier Stunden ist alle Isolauronolsäure verschwunden. Man vollendet die Reaktion durch ein- bis zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade, verdampft dann in einer Schale und dampft zur Entfernung der Salpetersäure mehrere Male mit je 300 g Wasser zur Trockne. Der noch warme Rückstand wird in 100 ccm Benzol gelöst, filtriert, eingedampft, der Rückstand durch Erwärmen mit 35 g Acetylchlorid in das Anhydrid verwandelt und dieses bei 25 mm Druck fraktioniert. Die Hauptfraktion siedet bei 155 bis 165°; sie wird durch Umkristallisieren aus Benzol (event. unter Zusatz von Petroläther) gereinigt und durch Erwärmen mit Wasser hydratisiert. 1000 g Camphersäure liefern etwa 400 g Isolauronolsäure, diese 150 g Dimethylglutarsäure. Sie kristallisiert in kleinen, bei 84° schmelzenden Blättchen, löst sich sehr leicht in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther. Ihre *Salze* kristallisieren schwierig, besonders die neutralen Alkalisalze; viel leichter die sauren. *Saures Kaliumsalz*, $C_7H_{11}O_4K$. *Saures Ammoniumsalz*, $C_7H_{11}O_4NH_4$, kristallisiert in glänzenden Blättchen. Beide sind in Wasser äußerst löslich. *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_4Ca + 3H_2O$[1]). *Bleisalz*, $C_7H_{10}O_4Pb$, aus dem Na-Salz durch Einengen mit Bleinitrat. Weiße, opake Warzen. *Kupfersalz*, $C_7H_{10}O_4Cu$, grüner, sehr wenig löslicher Niederschlag. Der *Methylester* siedet bei 215 bis 216°, der *Äthylester* bei 235 bis 236°, der *Amylester* nicht ganz unzersetzt bei 287 bis 291°. Das *Anhydrid*[5]) schmilzt bei 38 bis 39° und siedet bei 158 bis 160° (25 mm). Das *p-Toluid*, $C_7H_{11}O_3.NH.C_6H_4.CH_3$, durch Zusatz der berechneten Menge p-Toluidin zur Lösung des Anhydrids in Benzol bereitet und aus

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 629—631. — [2]) Daselbst, S. 623—628. — [3]) JB. f. 1895, S. 1064. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 15, 1191. — [5]) Béhal, a. a. O.

verdünntem Alkohol kristallisiert, schmilzt bei 151 bis 152°. Das *β-Naphtalid*, $C_7H_{11}O_3 . NHC_{10}H_7$, kristallisiert in feinen Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152°. Das *Chlorid*, $C_7H_{11}O_3Cl$, durch Erwärmen des Anhydrids mit Phosphorperchlorid am Rückflußkühler erhalten, ist flüssig und siedet bei 135 bis 137° (35 mm). Tropft man es unter Eiskühlung in wässeriges Ammoniak, so scheidet sich nichts aus. Dampft man nun im Vakuum zur Trockne, nimmt mit absolutem Alkohol auf, filtriert und setzt ein gleiches Volum Äther zu, so scheidet sich ein wenig Salmiak aus; wird das Filtrat mit 10 Vol. Äther vermischt, so scheidet sich *α,α-Dimethylglutaramid*, $C_7H_{11}O_3 . NH_2$, in Öltropfen aus, die allmählich zu Sphärokristallen erstarren. Es schmilzt unscharf bei 169 bis 172° und kann aus keinem Lösungsmittel kristallisiert werden. Eine Substanz von gleichen Eigenschaften wird durch Erhitzen von Dimethylglutarsäureester mit Ammoniak auf 110° erhalten. *α,α-Dimethylglutarimid*, $C_7H_{10}O_2NH$, entsteht beim Leiten von trockenem Ammoniakgas durch geschmolzenes Dimethylglutarsäureanhydrid; nach dem Aufhören der Wasserentwickelung wird das Produkt destilliert und aus siedendem Wasser umkristallisiert. Glänzende Nadeln vom Schmelzp. 150° und Siedep. 262 bis 265°. *S.*

Gust. Komppa. Über β,β-Dimethylglutarsäure [1]. — Ein praktisches Verfahren zur Darstellung von *β,β-Dimethylglutarsäure* besteht in der Oxydation von Dimethylhydroresorcin mit alkalischer Natriumhypobromitlösung:



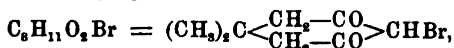
$$(CH_3)_2C{<}{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}{>}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2{-}C{<}{}^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH} + CHBr_3.$$

Das Dimethylhydroresorcin wurde nach Vorländer [2] durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Mesityloxyd, jedoch nach einem etwas abgeänderten Verfahren (s. Original) dargestellt. Es schmolz bei 144°, sein Formaldehydkondensationsprodukt bei 189°. Zur Überführung in β,β-Dimethylglutarsäure wird eine fünf Minuten lang gekochte Lösung von 21 g Dimethylhydroresorcin in 150 g Wasser und 13 g Kalihydrat nach dem Erkalten allmählich einer durch Schnee gekühlten Lösung von 84 g Brom in 2 Liter Wasser und soviel Natronlauge, daß alles Brom gelöst ist, zugefügt und so lange stehen gelassen, bis eine Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr gibt (etwa eine Stunde). Man setzt dann überschüssiges Natriumsulfit hinzu, säuert mit Salzsäure an, dampft bis zur Hälfte des Volumens ein und extrahiert mit Äther. Der Ätherrückstand muß sich in Wasser klar lösen (mitunter bleibt

---

[1]) Ber. 32, 1421—1424. — [2]) Ann. Chem. 294, 314; JB. f. 1897, S. 2055.

etwas *Bromdimethylhydroresorcin* zurück, infolge zu kurzen Stehens der Oxydationsmischung). Die weiter gereinigte Dimethylglutarsäure schmilzt bei 100 bis 101° und ist mit der Säure von Auwers und Perkin identisch. Der noch unbekannte *Dimethylester* wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt. Farblose, stark lichtbrechende Kristalle von schwachem Geruch, Siedep. 103 bis 104° (15 mm) und Dichte $D_{20}^{20} = 1{,}0385$. Die entsprechenden Zahlen beim Diäthylester sind 127 bis 128° und 0,9929. Das oben erwähnte *Bromdimethylhydroresorcin*,



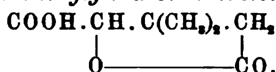
$$C_8H_{11}O_2Br = (CH_3)_2C{<}{}^{CH_2-CO}_{CH_2-CO}{>}CHBr,$$

kristallisiert aus kochendem Wasser (in Äther ist es unlöslich) oder Benzol in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 174°. Es geht durch weitere Behandlung mit Natriumbromit glatt in β,β-Dimethylglutarsäure über. — Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäureester wird ein kristallinischer Ester erhalten, dessen Säure bei der Destillation mit Calciumhydroxyd ein flüssiges *Keton* (Siedep. etwa 215 bis 220°) in guter Ausbeute gibt, dessen *Semicarbazon* bei 195 bis 197° schmilzt. Auch das *Oxim* ist bereits analysiert. *S.*

William H. Perkin jun. und Jocelyn F. Thorpe. β,β-Dimethylglutarsäure und ihre Derivate. Synthese von cis- und trans-Caronsäure [1]). — Bei der Einwirkung von Cyanessigester auf Dimethylacrylsäureester bei Gegenwart von Natriumalkylat entsteht *α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäureäthylester*, $COOAe.CH(CN).C(CH_3)_2.CH_2COOAe$, Siedep. 190°, und der entsprechende saure Ester, der bei der Destillation unter Bildung von *α-Cyan-β,β-dimethylbuttersäureester*, $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOAe$, Siedep. 244°, zersetzt wird. *β,β-Dimethylglutarimid*, $(CH_3)_2.C{<}{}^{CH_2.CO}_{CH_2.CO}{>}NH$, lange, farblose Nadeln, Schmelzp. 144°, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, fast unlöslich in Äther, wird aus dem sauren und dem neutralen Cyandimethylglutarsäureester durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Bei anhaltender Erwärmung mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Imid unter Bildung von β,β-Dimethylglutarsäure hydrolisiert. *β,β-Dimethylglutarsäureanhydrid*, Siedep. 181° (25 mm), kann ebenfalls aus dem sauren und dem neutralen Cyandimethylglutarsäureester erhalten werden und zwar durch Erhitzen mit 50proz. Schwefelsäure und Behandlung des entstehenden Produktes

[1]) Chem. Soc. J. 75, 48—61; vergl. JB. f. 1898, S. 1077.

mit Essigsäureanhydrid. Durch Phosphorpentabromid und nachherige Einwirkung von Alkohol entsteht aus dem Anhydrid *α-Brom-β,β-dimethylglutarsäureester*, $COOAe.CHBr.C(CH_3)_2.CH_2.COOAe$, Siedep. 181° (20 mm), neben dem entsprechenden sauren Ester, Siedep. 240° (35 mm). *α-Brom-β,β-dimethylglutarsäuremethylester*, Siedep. 172° (20 mm), wurde in analoger Weise dargestellt. *α-Oxy-β,β-dimethylglutarsäurelacton*,



Schmelzp. 112°, leicht löslich in Äther, Aceton, Essigäther und heißem Benzol, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin, wurde aus dem sauren Ester der Bromdimethylglutarsäure durch Behandlung mit verdünnter Sodalösung erhalten. Aus dem neutralen Ester derselben Säure kann man durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge neben der Verseifung Abspaltung von Bromwasserstoff bewirken, wobei ein Produkt entsteht, das neben trans-Caronsäure etwas von dem oben beschriebenen Lacton und Spuren von cis-Caronsäure enthält. Der saure Ester der Bromverbindung bildet auf demselben Wege nur trans-Caronsäure. Beim Behandeln des bromierten Esters mit Diäthylanilin entsteht *trans-Caronsäureäthylester*, Siedep. 241°, und *Oxydimethylglutarsäureester*, Siedep. 265 bis 275°. Die erhaltene *trans-Caronsäure* hat die Eigenschaften der von Baeyer und Villiger aus Caron erhaltenen Substanz. Sie bildet Prismen aus heißem Wasser, Schmelzp. 213°, wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin, leicht löslich in heißem Wasser. Silbersalz, weißes Kristallpulver. *Cis-Caronsäure*, große, farblose Tafeln, Schmelzp. 176°, aus Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, wenig in Äther und Ligroin, unlöslich in Chloroform. Das Ammoniumsalz der trans-Säure ist in absolutem Alkohol unlöslich, das der cis-Säure löslich. Die cis-Säure entsteht aus der trans-Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Beide Isomeren werden durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Terebinsäure umgewandelt. Das Anhydrid der cis-Caronsäure kann aus dieser durch Behandlung mit Acetylchlorid oder durch Destillation erhalten werden, außerdem aus der trans-Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid. Es bildet glänzende Platten, Schmelzp. 56°. *Kn.*

W. H. Perkin jun. u. J. F. Thorpe. Synthese von α,β,β-Trimethylglutarsäure[1]). — Die Säure, welche in Anbetracht der Tat-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 61—66; Chem. News 79, 9.

sache, daß Balbiano sie durch einfache Reaktionen aus der Camphersäure erhalten hat, besonders interessant ist, kann synthetisch in folgender Weise dargestellt werden: Cyanessigsäureäthylester wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureäthylester digeriert, und das Produkt, welches die Natriumverbindung des α-Cyan-β,β-dimethylglutarsäureäthylesters enthält, mit Methyljodid behandelt. Der entstehende *α-Cyan-α,β,β-trimethylglutarsäureäthylester*, $COOAe.(CN)C(CH_3).C(CH_3)_2CH_2.COOAe$, farbloses Öl, Siedep. 181° bei 25 mm Druck, ergibt bei der Hydrolyse *α,β,β-Trimethylglutarimid*, $(CH_3)_2C<{CH_2—CO \atop CH(CH_3)CO}>NH$. Lange Nadeln, Schmelzp. 126°. *α,β,β-Trimethylglutarsäure*, $COOH.CH(CH_3).C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, wird aus diesem Imid durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° erhalten, Schmelzp. 88°; Anhydrid, Schmelzp. 82°; Anilsäure, Schmelzp. 150°. Die Säure ist in allen ihren Eigenschaften identisch mit der von Balbiano aus der Camphersäure erhaltenen Substanz. *Kn.*

F. H. Howles und Jocelyn F. Thorpe. β-Isopropylglutarsäure [1]. — β-Isopropylglutarsäure war zuerst von Schryver durch Reduktion von Terpenylsäure erhalten und von demselben durch Einwirkung von Natriummalonester auf Isobutylenmalonester in geringen Quantitäten synthetisch dargestellt worden. Später bereitete sie Knövenagel durch Kondensation von Isobutyraldehyd mit Malonester. Schryvers Säure schmolz bei 99 bis 100°, Knövenagels bei 96,5 bis 97°. Verfasser fanden, daß die weitaus beste Ausbeute an dieser Säure auf folgendem Wege erhalten wird: *Isopropylacrylsäureester*, $C_3H_7.CH:CH.COOAe$, der durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittels Diäthylanilin aus α-Bromisobutylessigester gewonnen wird, ist eine bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 174°, die bei der Kondensation mit Natriumcyanessigester in alkoholischer Lösung ein Gemenge eines neutralen Esters mit einer Estersäure liefert. *α-Cyan-β-Isopropylglutarsäureester*, $AeOOC.C(CN)H.CH(C_3H_7).CH_2.COOAe$, farblose Flüssigkeit, Siedep. 195° (30 mm); die Estersäure, $HOOC.CH(CN).CH(C_3H_7).CH_2.COOAe$, dunkel gefärbtes Öl, spaltet bei der Destillation Kohlendioxyd ab und geht dabei in den *γ-Cyan-β-isopropylbuttersäureester* über, $CN.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOAe$, bewegliche Flüssigkeit, Siedep. 234°. Der neutrale Ester gibt nach der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge ein Kaliumsalz, welches nach kurzem Kochen mit konzentrierter Salzsäure das Imid,

[1]) Chem. News 79, 223.



bildet, glänzende Platten, aus Wasser, Schmelzp. 120°, kann durch zweistündiges Kochen mit 50 proz. Schwefelsäure quantitativ in β-Isopropylglutarsäure übergeführt werden. — *β-Isopropylglutarsäure*, $HOOC.CH_2.CH(C_3H_7).CH_2.COOH$, die auch durch direkte Hydrolyse der Estersäure mit Schwefelsäure erhalten werden kann, Nadeln aus Wasser, Schmelzp. 100°, liefert nach der Behandlung mit Acetylchlorid ein flüssiges Anhydrid, Siedep. 171° (30 mm); Anilsäure, Platten aus Alkohol, Schmelzp. 121°. Die Säure scheint nicht identisch zu sein mit der von Angeli und Rimini durch Oxydation des Isocamphers mit Kaliumpermanganat erhaltenen Substanz, die bei 96° schmilzt und ein bei 60° schmelzendes Anhydrid liefert; außerdem beträgt die von Lidbury festgestellte Dissoziationskonstante der neuen Säure $K = 0{,}0646$, während die von Angelis und Riminis Säure $K = 0{,}0052$ beträgt. *Kn.*

Ossian Aschan. Über die Bildung der Adipinsäure aus der um 80° siedenden Naphtenfraktion des russischen Petroleumäthers [1]). — Markownikoff [2]) hat durch Oxydation des von ihm Hexanaphten genannten, bei etwa 80° siedenden Kohlenwasserstoffs C_6H_{12} aus kaukasischem Erdöl mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr *Adipinsäure* erhalten. Nachdem Bruhn [3]) Zweifel am Vorkommen von Hexamethylenen unter den Naphtenen ausgesprochen hat, hat Verfasser die Untersuchung von Markownikoff in größerem Maßstabe wiederholt und Adipinsäure in solcher Menge erhalten, daß hiermit die vorteilhafteste Methode zu deren Darstellung gegeben ist. Durch sorgfältiges Fraktionieren von 20 Litern aus Baku stammenden Petroleumäthers wurden 1,5 Liter einer bei 78 bis 82° siedenden Fraktion vom spezifischen Gewicht $d_{15}^{15} = 0{,}752$ gewonnen. Zur Oxydation wurde dieselbe mit 10 Tln. Salpetersäure ($D = 1{,}42$) in einer Retorte so lange erhitzt (50 bis 60 Stunden), bis die entweichenden Gase sich aufhellen, dann auf ein Fünftel bis ein Viertel abdestilliert, der Rückstand auf dem Wasserbade verdampft und die so erhaltene kristallinische Säure durch entsprechende Reinigung in großen, glanzlosen Blättern vom Schmelzp. 149,5° erhalten. Das Amid schmolz bei 222°. Die Ausbeute aus 100 g Kohlenwasserstoff betrug durchschnittlich 17 bis 18 g. *S.*

---

[1]) Ber. 32, 1769—1772. — [2]) Ann. Chem. 302, 34; JB. f. 1898, S. 1555 ff. — [3]) Chemikerzeit. 22, 900; JB. f. 1898, S. 1561 ff.

L. Maquenne. Über die Bereitung der Azelaïnsäure[1]). — Hierzu wird statt der bisher üblichen Salpetersäure besser Kaliumpermanganat angewendet. Man löst rohe Ricinusölsäure (30 g) in 200 ccm 4 proz. Kalilauge, erwärmt gelinde und gießt auf einmal in eine 35° warme Mischung von 75 g Permanganat und 1 Liter Wasser. Das Gemenge erwärmt sich beim Umschütteln stark. Nach einer halben Stunde, wenn alles Permanganat gelöst ist, erwärmt man auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der roten Färbung und setzt allmählich 90 g Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) zu. Aus dem auf 1/2 Liter konzentrierten Filtrat scheidet sich die *Azelaïnsäure* beim Erkalten in schönen, durchscheinenden Blättchen aus. Man sammelt sie nach 24 Stunden und kristallisiert aus Wasser um. Die Ausbeute an reiner Säure (Schmelzp. 186°) beträgt 20 Proz. des Ricinusöles. *S.*

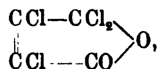
W. Miller. Äthylester der Azelaïnsäure[2]). — Zur Darstellung dieses Esters wurde ein Gemisch von Azelaïnsäure, 96 proz. Alkohol und wenig Schwefelsäure längere Zeit am Rückflußkühler gekocht[3]), dann auf dem Wasserbade von dem größten Teil des freien Alkohols befreit und nach dem Erkalten mit 5 Tln. Wasser versetzt. Die abgehobene Esterschicht wurde rasch mit Sodalösung, dann mit etwas Wasser gewaschen, über Chlornatrium getrocknet und fraktioniert. Der *Azelaïnsäurediäthylester*, $C_9H_{14}(C_2H_5)_2O_4$, ist eine ziemlich dicke, farblose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch, die entgegen der Angabe von Arppe ohne die mindeste Zersetzung bei 291 bis 292° siedet. Dichte $d_0^0 = 0{,}99060$, $d_0^{15} = 0{,}9766$. Die Esterifizierung der Säure findet in zwei Stadien statt. Zuerst bildet sich der saure Ester, der jedoch nicht bestimmt identifiziert wurde. *S.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1061—1062. — [2]) Ann. Chem. 307, 384—386; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 421—423. — [3]) Es werden vier Versuche mitgeteilt, aus denen folgen soll, „daß die Dauer der Reaktion wesentliche Bedeutung hat. Die Vergleichung der . . . Resultate zeigt, daß es genügt, auf 10 Tle. Säure 5 Tle. Weingeist . . . und 1/2 Tl. Schwefelsäure zu nehmen. Das Erwärmen muß ungefähr 20 Stunden fortgesetzt werden". Diese Schlußfolgerungen befinden sich in vollkommenem Widerspruch mit den Versuchen. In keinem der Versuche wurden weniger als 8 g Alkohol auf 10 g Säure genommen. Der Versuch IV, bei dem auf 30 g Säure 45 g Alkohol angewendet waren, gab bei nur sechsstündigem Erhitzen eine größere Ausbeute an Rohester (72,6 Proz.), als der mit 10 g Säure und 8 g Weingeist zwölf Stunden lang durchgeführte (65,5 Proz.). *S.*

Ungesättigte Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

A. J. J. Vandevelde. Beitrag zum Studium der substituierten zweibasischen Säuren. Umwandlung eines Säurechlorids in Anhydrid unter dem Einfluß der Halogene [1]. — Verfasser hatte [2] durch Einwirkung von Brom auf Chlorfumarylchlorid bei Gegenwart von metallischem Eisen Chlorbrommaleïnsäureanhydrid erhalten. Ein hierbei als Zwischenprodukt entstehendes Öl konnte bei Wiederholungen des Versuchs nicht in zur Untersuchung genügender Menge rein erhalten werden. Die Ersetzung des Broms durch Chlor führte nun zum Ziele. Ein langsamer Chlorstrom wird 14 Tage lang in einen auf 100° erwärmten Kolben mit angeschliffenem Rückflußkühler geleitet, der Chlorfumarylchlorid und einige Stücke von blankem Eisendraht enthält. Das entweichende Gas enthält außer Chlor nur Chlorwasserstoff. Das Produkt der Reaktion besteht aus einer weißen, von einem gelblichen Öl durchtränkten Kristallmasse, die sich durch Absaugen voneinander trennen lassen. Die Kristalle schmelzen nach der Reinigung bei 119° und sind *Dichlormaleïnsäureanhydrid* [3], $\overbrace{CO-CCl=CCl-CO}^{O}$. Das Öl wird mit Wasser behandelt, wobei sich ein Teil unter Salzsäurebildung löst; der unlösliche Teil ist auch in kohlensauren und ätzenden Alkalien unlöslich und auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Durch Destillation mit Wasserdampf wird daraus unter Zurücklassung einer harzigen Masse ein farbloses, stechend riechendes Öl, $C_4O_2Cl_4$, erhalten, das ohne merkliche Zersetzung bei 192 bis 194° siedet. Dieses Produkt, das auch aus Dichlormaleïnsäureanhydrid mit Phosphorpentachlorid erhalten werden kann, hat also die Zusammensetzung eines *Dichlormaleïnsäurechlorids*, muß aber wegen seiner Beständigkeit gegen Wasser und Alkalien als



analog dem Phtalylchlorid, aufgefaßt werden. Von alkoholischer Kalilauge wird es dagegen unter energischer Reaktion in Dichlormaleïnsäure übergeführt, durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormaleïnsäureanhydrid. — Über die Einwirkung der Halogene auf andere Säurechloride teilt der Ver-

---

[1] Belg. Acad. Bull. [3] 37, 680—700. — [2] JB. f. 1895, S. 1189. — [3] JB. f. 1883, S. 664; f. 1885, S. 1364.

fasser folgendes mit. Erhitzt man 1 Mol. Succinylchlorid mit 3 Mol. Brom und etwas Eisen in einem Apparat wie oben 72 Stunden auf 100°, so hinterbleibt eine schwarze, harzartige Masse, während die obere Wandung des Kolbens mit einem kristallinischen Sublimat von *Dibrommaleïnsäureanhydrid*, $\overline{CO-CBr=CBr-CO}$ (O-Brücke) [1]), bedeckt ist. Acetylchlorid, in derselben Weise mit 4 Mol. Brom und Eisen behandelt, gab kein Sublimat eines Säureanhydrids, sondern wurde vollständig verharzt. *Citraconylchlorid* [2]) in derselben Weise mit dem gleichen Gewicht Brom und etwas Eisen 24 Stunden erwärmt, gab eine verharzte Masse und ein Sublimat von *Bromcitraconsäureanhydrid* [2]), $\overline{CO-C(CH_3)=CBr-CO}$ (O-Brücke), vom Schmelzp. 98°. *Mesaconylchlorid* gab dasselbe Resultat. Die untersuchten Chloride der zweibasischen Säuren werden also durch Brom oder Chlor in substituierte ungesättigte Anhydride übergeführt. *S.*

Wl. Ipatiew. Über die Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dibromide, $C_nH_{2n}Br_2$ [3]). — Hierüber wurde schon im vorigen Jahresberichte im wesentlichen berichtet [4]). Nachzutragen ist noch folgendes: Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem.-Diäthyltrimethylendibromid. Es bilden sich *Acetylentetracarbonsäureester* (Schmelzp. 75°, aus Alkohol) und ein *gem.-Diäthylallylmalonsäureester*, $(C_2H_5)_2.C:CH.CH_2.CH.(COOC_2H_5)_2$, Siedep. 161 bis 162° (23 mm), angenehm riechende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, entfärbt momentan Kaliumpermanganatlösung. *Diäthylallylmalonsäure*, nach Verseifung des Esters mit alkoholischer Kalilauge über das Ammonium- und Calciumsalz dargestellt, durchsichtige, dicke, sirupartige Flüssigkeit, läßt sich auch unter vermindertem Druck nicht destillieren, sondern geht beim Erhitzen unter Kohlendioxydabspaltung in eine nicht näher untersuchte einbasische Säure über. — Einwirkung von Natriummalonsäureester auf β-gem.-Methyläthyltrimethylendibromid. Es entstand wiederum Acetylentetracarbonsäureester und *gem.-Methyläthylallylmalonsäureester*,


$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}{>}C:CH.CH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}$, Siedep. 155 bis 156° (24 mm),

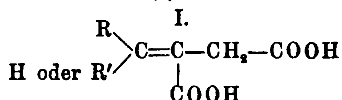
in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch, entfärbt momentan Kaliumpermanganatlösung. *Methyläthylallylmalonsäure*, in gleicher Weise wie die Diäthylallylmalonsäure dar-

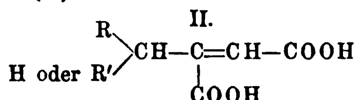
---

[1]) Petri, JB. f. 1881, S. 734. — [2]) Kekulé, Ann. Chem., Suppl.-Bd. 2, 94. — [3]) J. pr. Chem. [2] 59, 542—556; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 349—356. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 880, 1069.

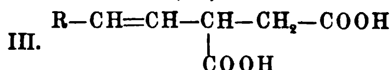
gestellt, dickflüssiges, sirupartiges Öl, läßt sich ebenfalls nicht destillieren, sondern zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure. *Kn.*

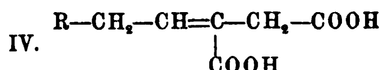
Rudolph Fittig. Über Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. IV. Abhandlung [1]). — *Zweibasische ungesättigte Säuren.* Den Berichten über die Arbeiten, welche der Verfasser mit seinen Schülern über eine Anzahl ungesättigter zweibasischer Säuren ausgeführt hat, schickt er eine zusammenfassende Darstellung der hauptsächlichsten Ergebnisse voraus [2]). Da sehr Vieles hiervon bereits früher [3]) mitgeteilt ist, anderes bei den Referaten über die einzelnen Arbeiten nicht entbehrt werden kann, so seien zur Vermeidung von Wiederholungen hier nur die Ergebnisse besprochen, zu denen der Verfasser bezüglich der Konstitution der fraglichen Verbindungen gelangt ist. Alle Resultate der Untersuchung stimmen gut mit der bisherigen Annahme überein, daß den *Itaconsäuren* (I) und *Citraconsäuren* (II) die Konstitutionsformeln



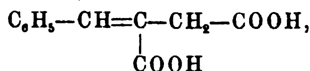


zukommen. Auf das Isomerieverhältnis zwischen den *Citra-* und *Mesaconsäuren* haben die neu aufgefundenen Tatsachen kein wesentlich neues Licht geworfen. Für die Isomerie der *Aticonsäuren* ist eine Erklärung, die auf *alle* untersuchten Aticonsäuren paßt, nicht möglich. Für die *aliphatischen* Aticonsäuren (III) führen die Tatsachen fast zwingend zu der Annahme, daß sie mit den Itaconsäuren (IV) strukturisomer sind:





Für die Phenylitaconsäure,



ist diese Erklärung ausgeschlossen, da der Benzolrest eine solche Verschiebung der doppelten Bindung unmöglich macht; für sie bleibt also nur die Annahme der Stereoisomerie übrig. *S.*

I. Charles Ford Langworthy. Ita-, Citra- und Mesaconsäure [4]). — Die Versuche dieses Abschnittes bezweckten, die drei Säuren scharf nebeneinander zu erkennen und möglichst

---

[1]) Ann. Chem. 304, 117—339; 305, 1—62. — [2]) Daselbst 304, 117—145. — [3]) Besonders in JB. f. 1896, S. 694 ff. — [4]) Ann. Chem. 304, 145—156.

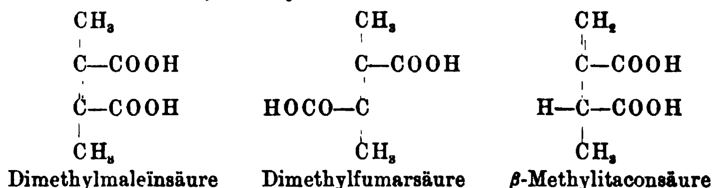
quantitativ zu trennen. *Itaconsäure.* Schmilzt rein bei 162° unter teilweiser Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in reinem Äther, fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4, Benzol und Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, die gegenteilige Angabe von Franz[1]) ist unrichtig. Das *Baryumsalz*, $C_5H_4O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$ [2]), ist in heißem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem, hinterbleibt beim Eindampfen als sehr voluminöse, baumwollähnliche Masse. Löslichkeit[3]) 7,61 (20°). *Citraconsäure* kristallisiert aus ligroinhaltigem Äther in dünnen, flachen Nadeln, schmilzt bei 91° unter Zersetzung, ist in Äther sehr leicht, in kaltem $CHCl_3$ schwer, bei 40 bis 50° leichter löslich, fast unlöslich in CS_2, CCl_4, Benzol, Ligroin. Die *reine* Säure verliert im Exsiccator oder Vakuum kaum an Gewicht, unreine geht zuweilen in das Anhydrid über. Mit Wasserdämpfen ist sie vollständig flüchtig, jedenfalls unter vorheriger Spaltung in Anhydrid und Wasser. Das *Baryumsalz*, $C_5H_4O_4Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, in Alkohol fast unlöslich. Es kristallisiert aus Wasser in kleinen Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei. Löslichkeit 0,29 (12°). *Mesaconsäure* wird aus heißem Wasser oder aus ligroinhaltigem Äther nur als weißes Pulver erhalten. Schmilzt bei 202° unzersetzt. In Äther viel leichter löslich als Itaconsäure, aber schwerer als Citraconsäure, fast unlöslich in $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, Ligroin. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Das gut kristallisierende *Baryumsalz*, $C_5H_4O_4Ba + 4H_2O$ (wasserfrei erst bei 150°), ist in Wasser viel leichter löslich als das citraconsaure und in heißem leichter als in kaltem. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Löslichkeit 4,6 (15,5°). Die *Umwandlung der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Brom* ist schon früher erwähnt[4]). Es wurden 65,9 bis 68,5 Proz. umgewandelt. Bromwasserstoff bewirkt diese Umwandlung nicht, wodurch Wislicenus' Erklärung der analogen Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure widerlegt wird. Auch die Bildung von Citradibrombrenzweinsäure spielt bei dieser Umwandlung keine Rolle. Die *Umlagerung der drei Säuren durch Kochen mit Natronlauge* ist ebenfalls schon beschrieben[5]). Die damals nicht konstatierte Bildung von Citraconsäure beim Kochen von Itaconsäure mit Natronlauge ist, wie Fittig in einer Anmerkung mitteilt, nunmehr

---

[1]) JB. f. 1894, S. 967. — [2]) Crassos (der 1 H_2O angibt) Analyse stimmt besser zu $\frac{1}{2}H_2O$. — [3]) Bedeutet die in 100 Tln. der bei der angegebenen Temperatur gesättigten Lösung enthaltenen Teile wasserfreies Salz. — [4]) JB. f. 1893, S. 696. — [5]) JB. f. 1893, S. 697; vergl. auch Delisle, JB. f. 1892, S. 1800.

Fichter doch gelungen, indem er 10 g Itaconsäure 10 Stunden lang mit 20 proz. Kalilauge kochte; es wurden 0,8 g Citraconsäure erhalten. Was die Trennung der drei Säuren betrifft, so wird die Citraconsäure durch ihre Flüchtigkeit mit Wasserdampf isoliert. Die beiden anderen trennt man mechanisch oder durch kurze Behandlung mit wenig Äther, der die Mesaconsäure rasch löst, die Itaconsäurekristalle nur langsam angreift. Beide müssen dann noch aus Wasser umkristallisiert werden. Die Reduktion der Itaconsäure durch Natriumamalgam zu Brenzweinsäure gelingt auch in stets sauer gehaltener Lösung. *S.*

II. Arthur Kettner. Pyrocinchonsäure und isomere Säuren [1]). — Die nur als Anhydrid beständige *Pyrocinchonsäure* oder Dimethylmaleïnsäure galt bisher als die einzige Form der zweibasischen ungesättigten Säuren $C_6H_8O_4$ (abgesehen von der Äthylmaleïnsäure oder Methylcitraconsäure) [2]), und als in die isomeren Formen nicht überführbar. Auch durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100° konnte sie Delisle [3]) nicht umwandeln. Verfasser hat gefunden, daß sie beim Kochen mit Natronlauge am Rückflußkühler doch umgewandelt wird und zwar in mit der Konzentration der Natronlauge steigendem Maße. Hierbei entstehen gleichzeitig zwei mit der Dimethylmaleïnsäure isomere Säuren, die bei 239 bis 240° schmelzende *Dimethylfumarsäure* und die bei 150 bis 151° schmelzende *β-Methylitaconsäure*. Ihre Formeln sind:



Dimethylmaleïnsäure Dimethylfumarsäure β-Methylitaconsäure

Die Ausbeute an den neuen Säuren in Prozenten des angewendeten Pyrocinchonsäureanhydrids ergibt sich aus folgender Tabelle.

Prozentgehalt der Natronlauge	Zurückerhaltenes Anhydrid	Dimethylfumarsäure (239—240°)	β-Methylitaconsäure (150—151°)
5	88,4	1,6	8,4
10	81,5	6,5	8,0
20	65,75	18,75	13,4
30	52,3	43,9	10,0

[1]) Ann. Chem. 304, 156—178. — [2]) Fittig und Fränkel, JB. f. 1890, S. 1473. — [3]) JB. f. 1892, S. 1803.

Die Trennung geschah nach Fällung der Hauptmenge des Pyrocinchonsäureanhydrids durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln des sauern Filtrats mit Äther, durch Destillation des Ätherrückstandes im Dampfstrom, wobei sich die Pyrocinchonsäure verflüchtigt. Die im Rückstande enthaltenen neuen Säuren wurden durch Kristallisieren aus heißem Wasser und Auslesen der Kristalle getrennt. *Dimethylfumarsäure* (β-Methylmesaconsäure) ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und kristallisiert daraus in langen, federförmigen Nadeln. Sehr leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, Benzol und Ligroin. *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$, kristallinischer, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. *Calciumsalz*, $C_6H_6O_4Ca + 2H_2O$. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. Scheidet sich beim Erwärmen der Lösung in kleinen, beim Einengen im Exsiccator in gut ausgebildeten Kristallen aus. Das Salz scheint noch bei 250° etwa 5 Proz. Wasser (von 16) zurückzuhalten. *Baryumsalz*, $C_6H_6O_4Ba + 2^1/_2 H_2O$, lange, feine, seidenglänzende Nadeln, in kaltem und warmem Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen sublimiert die Dimethylfumarsäure größtenteils unzersetzt, ein kleiner Teil (bei 8 bis 10 mm Druck nur 10 Proz.) zerfällt in Pyrocinchonsäureanhydrid und Wasser. Sie verhält sich also wie die Mesaconsäure. *β-Methylitaconsäure.* Aus Wasser in gut ausgebildeten, monoklinen Kristallen zu erhalten, die sich an der Luft mit der Zeit leicht trüben oder in drusigen Gebilden. Sie ist auch in kaltem Wasser leicht löslich, etwas auch in warmem $CHCl_3$ oder CCl_4 (Unterschied von der Dimethylfumarsäure, der sie sonst in der Löslichkeit gleicht). *Silbersalz*, $C_6H_6O_4Ag_2$. Flockiger, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. *Calciumsalz*, $C_6H_6O_4Ca + H_2O$, schied sich beim Erwärmen seiner Lösung in weißen Blättchen aus, die sich beim Erkalten nicht wieder lösten. In kaltem wie warmem Wasser sehr wenig löslich. *Baryumsalz*, $C_6H_6O_4Ba + H_2O$, trocken silberglänzende Blättchen bildend, sonst dem vorigen ähnlich. Vorsichtig trocken destilliert, zerfällt die Säure größtenteils (75 Proz.), bei 8 bis 10 mm Druck nur zum kleinen Teil (23 Proz.) in Pyrocinchonsäureanhydrid und Wasser, der Rest sublimirt als harte Kristallmasse. Gegen Acetylchlorid verhalten sich die beiden Säuren genau wie nach Anschütz[1]) Mesaconsäure und Itaconsäure, d. h. Dimethylfumarsäure wird durch Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade nicht verändert, bei 100° dagegen

[1]) JB. f. 1880, S. 814; f. 1881, S. 734.

vollständig in Pyrocinchonsäureanhydrid umgewandelt; Methylitaconsäure bleibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade teils unverändert, teils wird sie in ein eigenes Anhydrid, das *Methylitaconsäureanhydrid*, umgewandelt. Dies ist in heißem CS_2 leicht löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 62 bis 63°. Unter warmem Wasser schmilzt es und löst sich bei längerem Schütteln; aus der Lösung kristallisiert Methylitaconsäure. Beim Erhitzen (Destillieren) geht das Anhydrid in Pyrocinchonsäureanhydrid über. — Brom bei 0° zu einer ätherischen Lösung von Dimethylfumarsäure gebracht, führt dieselbe im Tageslicht, schneller im Sonnenlicht zum größeren Teil in Pyrocinchonsäureanhydrid über, während letzteres durch Brom nicht verändert wird. Das Verhalten ist also dem der Citraconsäure gerade entgegengesetzt, was Fittig[1]) dadurch erklärt, daß die Pyrocinchonsäure sogleich in ihr Anhydrid übergeht, auf das Brom nicht wirkt. Bei gleicher Behandlung der Methylitaconsäure mit Brom wird letzteres im Tageslicht ebenfalls nur langsam entfärbt. Die Lösung enthielt nun *Methylitaconsäuredibromid*, $C_6H_8O_4Br_2$, das, aus Äther kristallisiert, bei 153° unter Zersetzung schmilzt, und einen sirupösen Körper, der sich in Chloroform leicht löst. Pyrocinchonsäure war *nicht* entstanden. Bei zehnstündigem Kochen mit 10proz. Natronlauge bleibt Dimethylfumarsäure größtenteils unverändert; mit 20proz. wurden 90 Proz. des Materials zurückerhalten, 5 Proz. Pyrocinchonsäureanhydrid und 2,8 Proz. Methylitaconsäure gebildet. Methylitaconsäure wird von 20proz. Natronlauge etwa zur Hälfte in Pyrocinchonsäureanhydrid, zu etwa einem Viertel in Dimethylfumarsäure verwandelt. Durch Natriumamalgam in stets nur schwach alkalisch gehaltener Lösung wird Dimethylfumarsäure zum größeren Teil (58 Proz.) in trans-symmetrische, zum kleineren (39 Proz.) in cis-symmetrische *Dimethylbernsteinsäure* umgewandelt. Die trans-Säure schmolz bei 192°, wiederholt umkristallisiert bei 194 bis 196 bis 198° und ging durch längeres Erhitzen zuerst in das eigene Anhydrid vom Schmelzp. 43°, dann momentan in das der cis-Säure vom Schmelzp. 87 bis 88° über. Die cis-symmetrische Dimethylbernsteinsäure schmolz bei 128°. Ebenso verhielt sich Methylitaconsäure, die 63 Proz. trans- und 34 Proz. cis-Dimethylbernsteinsäure gab. *S.*

III. Fritz Glaser. Äthylitaconsäure und isomere Säuren[2]). — Die Äthylitaconsäure wurde durch Einwirkung von Natrium-

[1]) In der Einleitung (S. 120). — [2]) Ann. Chem. 304, 178—194.

äthylat auf *Äthylparaconsäureester* gewonnen, einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit von brennendem Geschmack und Siedep. 278 bis 279°. Die Darstellung und Reinigung der *Äthylitaconsäure*, $CH_3-CH_2-CH=C(COOH)-CH_2-COOH$, ist eingehend beschrieben. Sie schmilzt, aus Äther umkristallisiert, bei 162 bis 167° unter Zersetzung, löst sich in 74 Tln. Wasser von Zimmertemperatur, leicht in heißem und kristallisiert daraus in kleinen, harten Prismen; ebenso aus Alkohol. Schwer löslich in Äther, noch schwerer in $CHCl_3$, kaum in CS_2, Benzol, Ligroin. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. Ebenso das *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, das schon bei gelindem Erwärmen der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert. *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, anfangs amorph, dann kristallinisch werdend. Bei der trockenen Destillation gibt die Säure ein öliges Destillat, das zu etwa drei Vierteln aus Äthylcitraconsäureanhydrid, zu einem Viertel wahrscheinlich aus Äthylitaconsäureanhydrid besteht, wenn dieses auch nicht als solches, sondern in der Form der Äthylitaconsäure nachgewiesen wurde. Das Öl geht unter wenig Wasser langsam in einen Kristallbrei über, der sich in wenig Wasser klar löst; Zusatz von mehr Wasser bewirkt Trübung durch Ausscheidung von unverändertem Anhydrid. Die Trennung geschah durch Destillation mit Wasserdampf. Die freie, durch Umkristallisieren aus Äther-Ligroin gereinigte *Äthylcitraconsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-C(COOH)=CH-COOH$, bildet Nadeln, die bei 93 bis 95° unter Anhydridbildung schmelzen. (Der Zerfall beginnt schon bei 70°.) In Wasser leicht löslich (in 0,82 Tln. von Zimmerwärme), ebenso in Äther, $CHCl_3$. Hieraus in großen Prismen kristallisierend. Ziemlich leicht in Benzol, wenig in CS_2, Ligroin löslich. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + {}^1/_2 H_2O$, und *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, scheiden sich aus der kalten Lösung beim Erwärmen in glänzenden Blättchen ab. *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, voluminöser Niederschlag. Die Äthylcitraconsäure wird selbst bei tagelangem Kochen mit Wasser nur spurenweise in Äthylitaconsäure zurückverwandelt, fast vollständig dagegen durch je achtstündiges Erhitzen mit Wasser zuerst auf 135°, dann auf 150°. *Äthylmesaconsäure*, $CH_3-CH_2-CH_2-C(COOH)=CH-COOH$, kann aus Äthylcitraconsäure durch Abdampfen mit Salpetersäure dargestellt werden, viel zweckmäßiger aber durch Zusatz von Brom zur Lösung der Citrasäure im Sonnenlicht, worauf sie sich alsbald in Nadeln abscheidet. Sie schmilzt unzersetzt bei 174 bis 175°. Leicht löslich in warmem Wasser, schwer (1:90) in zimmerwarmem, äußerst leicht in Äther, schwer

in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 und Benzol. *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba$, in Wasser viel leichter löslich als die Salze der isomeren Säuren, aber in warmem ebenfalls schwerer als in kaltem. *Silbersalz*, voluminöser, beim Kochen mit Wasser kristallinisch werdender Niederschlag, kristallisiert daraus in Nadeln. Alle drei Säuren geben, mit Natriumamalgam reduziert, dieselbe Propylbernsteinsäure [1]); doch wird die Itasäure schwierig und unter Bildung eines flüchtigen, lactonartig riechenden Nebenproduktes reduziert. Brom wirkt auf Äthylitaconsäure in Chloroform erst beim Erhitzen im Rohr im Wasserbade ein. Als Produkte wurden erhalten: 1. *Äthylitadibrombrenzweinsäure*, $C_7H_{10}Br_2O_4$, aus Benzol in kleinen Warzen kristallisierend, die bei 153 bis 154° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in Äther, schwer in kaltem $CHCl_3$ und Benzol (leichter in warmem), CS_2 und Ligroin. Ferner aus der Mutterlauge durch Kochen mit Wasser: 2. *β-Bromhydrosorbinsäure*, $CH_3-CH_2-CH=CBr-CH_2-COOH$, zunächst als Öl erhalten, das sich bald in perlmutterglänzende Blättchen verwandelt. Schmelzp. 51 bis 52°. Kristallisiert aus heißem Wasser in großen, rektangulären Blättern, sehr leicht in organischen Solventien löslich. Nachweis der Struktur durch Überführung in Hydrosorbinsäure und Caprolacton. 3. Eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure, wahrscheinlich die der Aconsäure homologe *Äthaconsäure*; feine, bei 145 bis 146° schmelzende Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_7H_7O_4Ag$, kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln. *Äthylitamonobrombrenzweinsäure*, $C_7H_{11}BrO_4$, wird aus Äthylitaconsäure durch Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure, dann Erhitzen im Rohr auf 100° gewonnen. Harte, glasglänzende Kristalle, die bei 145 bis 146° unter HBr-Abspaltung schmelzen, leicht löslich in warmem Wasser (beim Kochen damit entsteht Äthylparaconsäure), ziemlich schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroin. *Äthylcitramonobrombrenzweinsäure*, $C_7H_{11}BrO_4$, ebenso aus Äthylcitraconsäure erhalten, schmilzt bei 119 bis 121° und ist in Wasser und warmem $CHCl_3$ viel leichter löslich als die isomere Säure. *S.*

IV. Hermann Krafft. Dimethylitaconsäure (Teraconsäure) und isomere Säuren [2]). — Die erforderliche Teraconsäure wurde aus Terebinsäure nach Roser [3]) dargestellt. Sie spaltet sich beim Destillieren bei 20 mm Druck in Wasser und *Teraconsäureanhydrid*, das anfangs ölig, schnell zu einer harten Masse erstarrt. In warmem Wasser löst es sich nur langsam, aus der Lösung

---

[1]) Waltz, Ann. Chem. 214, 58; JB. f. 1882, S. 884. — [2]) Ann. Chem. 204, 195—207. — [3]) Daselbst 220, 254; JB. f. 1881, S. 737; f. 1882, S. 885.

kristallisiert Teraconsäure. Aus CS_2 kristallisiert es in glänzenden Schüppchen oder langen Blättern. Es schmilzt bei 44° und siedet bei 197° (22 mm). Unter dem atmosphärischen Luftdruck destilliert (275 bis 283°), geht es teilweise in das isomere *Dimethylcitraconsäureanhydrid* über und das Destillat erstarrt deshalb nicht mehr. Die Trennung der beiden Anhydride geschieht durch Destillation im Dampfstrom, in dem sich das Citraanhydrid verflüchtigt. Durch Neutralisieren des Destillates mit Baryt, Umkristallisieren des Baryumsalzes, Zersetzung desselben mit Salzsäure und Ausziehen mit Äther wird reine *Dimethylcitraconsäure*, $C_7H_{10}O_4$, gewonnen. Sie schmilzt bei 91 bis 93° unter Zersetzung (Anhydridbildung beginnt schon bei 79°), ist in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht, in $CHCl_3$ weniger, in Ligroin nicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + 1^1/_2 H_2O$, und das *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + H_2O$, scheiden sich beim Erhitzen ihrer kalten Lösungen in kristallinischen Schüppchen ab. Das *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, ist in kaltem wie warmem Wasser unlöslich. Die Umwandlung der Dimethylcitraconsäure in *Dimethylmesaconsäure* durch Brom in Chloroform-Lösung erfolgt weit weniger glatt als bei den übrigen Citraconsäuren, die Ausbeute betrug nie über 30 Proz. Die Mesasäure schmolz unzersetzt bei 185°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem, fast unlöslich in $CHCl_3$. Sie ist identisch mit der Isohexinsäure Demarçays. *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + 4H_2O$. Durchsichtige, harte, quadratische Säulen. In kaltem Wasser sehr leicht löslich, in heißem weniger. Ebenso verhält sich das etwas schwerer lösliche *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + 2H_2O$. *Silbersalz*, $C_7H_8O_4Ag_2$, kristallisiert aus viel kochendem Wasser in Nadelbüscheln. Durch trockene Destillation wird die Dimethylmesaconsäure in ein Gemenge der drei isomeren Säuren verwandelt (ein Versuch ergab 21 Proz. Dimethylcitraconsäure, 12 Proz. Teraconsäure und 55 Proz. unveränderte Säure); bei 18 mm Druck destillierte sie dagegen unverändert über (Siedep. 205°). Dimethylcitraconsäure kann durch Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160° zum geringen Teile (6 Proz.) in Teraconsäure umgelagert werden, beim Kochen mit Wasser bleibt sie dagegen unverändert. Gegen kochende 10- bis 20proz. Natronlauge sind die drei Isomeren viel beständiger als die übrigen Glieder der Reihe. Teraconsäure wurde zum kleineren Teil in eine niedriger schmelzende (135 bis 145°) Säure unbekannter Natur[1]) verwandelt, Dimethylcitraconsäure etwa zur

[1]) Im folgenden Artikel als Dimethylaticonsäure beschrieben.

Hälfte in Teraconsäure, Dimethylmesaconsäure gab nur eine Spur Teraconsäure, der Rest (95 Proz.) blieb unverändert. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung wird die Teraconsäure sehr schwierig, viel leichter die Citra- und Mesasäure in *Isopropylbernsteinsäure* verwandelt. *S.*

V. Rud. Fittig und Nicolaus Petkow. Über die Dimethylaticonsäure[1]). — Die neue isomere Säure, $C_7H_{10}O_4$, welche beim Kochen von Teraconsäure[2]) mit Natronlauge entsteht (vergl. den vorigen Artikel) wird *Dimethylaticonsäure* genannt. Bei zwölfstündigem Kochen mit dem Zehnfachen der äquivalenten Menge Ätznatron in 20 proz. Lösung werden etwa 75 Proz., in 10 proz. Lösung 80 Proz. der angewandten Teraconsäure zurückerhalten. Die Trennung ist umständlich und beruht auf der größeren Löslichkeit der Dimethylaticonsäure. Bei 15° beträgt die Löslichkeit[3]) der

Teraconsäure	in Wasser	1,49,	in Äther	1,37
Dimethylaticonsäure . .	„ „	7,50,	„ „	19,47.

Auch in warmem $CHCl_3$ und Benzol ist die Adiconsäure etwas löslich. Sie kristallisiert aus Wasser stets in harten, matten Drusen kleiner Kristalle und schmilzt bei 146 bis 147°, bei nochmaligem Erwärmen jedoch schon bei 142 bis 143° (wohl infolge Anhydridbildung). Das *Calciumsalz*, $C_7H_8O_4Ca + 2H_2O$, und *Baryumsalz*, $C_7H_8O_4Ba + H_2O$, scheinen in der Kälte löslicher zu sein, als in der Wärme. Bei der Destillation unter 20 mm Druck zerfällt die Dimethylaticonsäure bis auf kleine Mengen zurückgebildeter Teraconsäure glatt in Wasser und *Dimethylaticonsäureanhydrid*, $C_7H_8O_3$. Farblose Flüssigkeit, bei —20° dickflüssig, in Äther, Benzol, $CHCl_3$ schon in der Kälte fast in jedem Verhältnis löslich. In wenig Wasser bei gelindem Erwärmen löslich, aus der Lösung kristallisiert Dimethylaticonsäure. Bei langem Erwärmen mit Wasser (auch auf dem Wasserbade) wird die Dimethylaticonsäure fast vollständig zersetzt. Das Hauptprodukt ist *Isocaprolacton* (und Kohlensäure), sodann *Terebinsäure* und in geringer Menge Teraconsäure. Es findet hierbei nicht etwa zuerst eine Umlagerung der Aticonsäure in die isomere Terebinsäure statt, denn diese bleibt bei etwas langem Erwärmen mit Wasser fast ganz intakt; ebenso die Teraconsäure. Dagegen

---

[1]) Ann. Chem. 304, 208—240. — [2]) Dieselbe wurde größtenteils nach dem Verfahren von Stobbe, JB. f. 1893, S. 760; f. 1895, S. 1196, bereitet. — [3]) Vergl. diesen JB., S. 1033, Anm. 3.

wird Dimethylaticonsäure durch längeres Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1 Wasser) ebenso wie die Teraconsäure [1]) vollständig in Terebinsäure umgewandelt. Beim Kochen von Dimethylaticonsäure mit überschüssiger 20 proz. Natronlauge werden etwa 75 Proz. in Teraconsäure umgewandelt. Es stellt sich also ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Säuren her (vergl. oben bei der Darstellung der Aticonsäure). Durch Einwirkung von Brom (in $CHCl_3$ gelöst) auf eine ätherische Lösung von Dimethylaticonsäure wird (auch im Sonnenlichte) nicht eine isomere Säure gebildet, sondern unter Entfärbung und Austritt von HBr eine einbasische Säure, $C_7H_9BrO_4$, die *Bromisoterebinsäure*. Sie kristallisiert aus warmem Wasser bei langsamer Abkühlung (bei schneller scheidet sie sich als Öl aus) in großen, glänzenden Kristallen des rhombischen Systems (kristallographisch von E. Stuber untersucht), vom Schmelzp. 130 bis 131°, leicht löslich in Äther und warmem Wasser, ziemlich auch in kaltem, schwer in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Durch Natriumamalgam in stets schwach sauer erhaltener Lösung wird sie quantitativ zu Dimethylaticonsäure reduziert. Der Verlauf dieser Reaktion bleibt rätselhaft. In alkalischer Lösung entsteht daneben *Isoheptodilacton*, $C_7H_8O_4$, das auch direkt aus der Bromisoterebinsäure durch kalte, verdünnte Natronlauge erzeugt wird. Dasselbe kristallisiert bei langsamem Verdunsten seiner wässerigen Lösung in kleinen, farblosen Kristallen vom Schmelzp. 115°, in allen Lösungsmitteln außer Wasser schwer löslich, in reinem Äther fast unlöslich. Durch längeres Kochen mit Barytwasser wird das nur undeutlich kristallisierende, sehr leicht lösliche *Baryumsalz*, $C_7H_{10}O_6Ba + H_2O$, einer *zweibasischen Dioxysäure* erhalten. Ähnlich verhält sich das *Calciumsalz*, $C_7H_{10}O_6Ca + 1^1/_2 H_2O$, aus dessen Lösung durch Silbernitrat das sehr lichtempfindliche *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_6Ag_2$, gefällt wird. Durch zehnstündiges Kochen mit Wasser wird die Bromisoterebinsäure in eine einbasische Lactonsäure, die *Oxyisoterebinsäure*, $C_7H_{10}O_5$, übergeführt, die in kleiner Menge auch bei der Einwirkung der Natronlauge entsteht. Da sie in Äther ebenfalls schwer löslich ist, so muß die wässerige Lösung 50- bis 60 mal mit alkoholhaltigem Äther extrahiert werden. Aus warmem Wasser kristallisiert sie in glänzenden, monoklinen Kristallen (Form näher beschrieben) vom Schmelzp. 163°. Nur in Wasser leicht löslich. Daneben entsteht wenig Dilacton. *Baryumsalz*, $(C_7H_9O_5)_2Ba + H_2O$, durch vollständiges Verdunsten der Lösung als kristal-

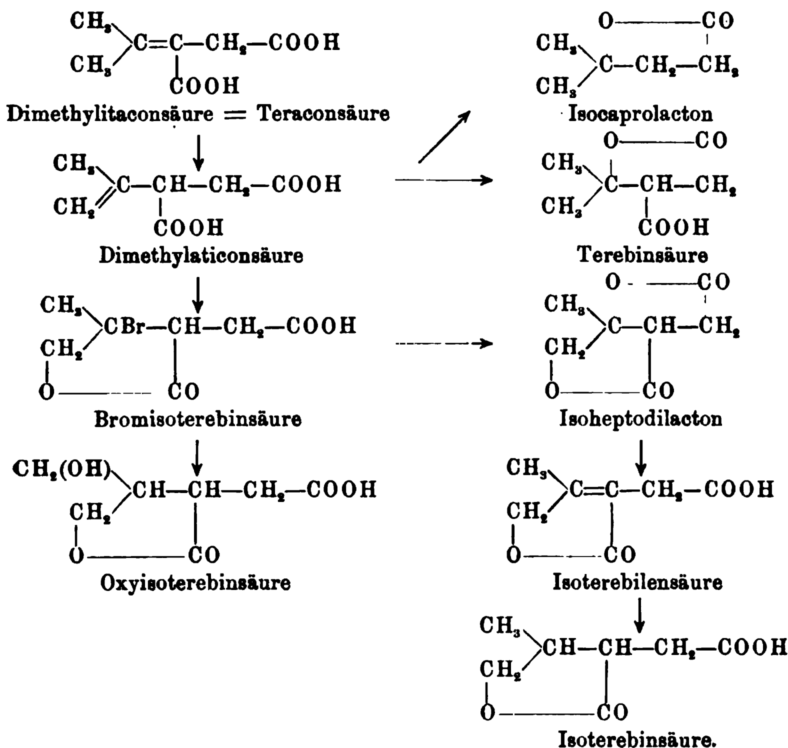
[1]) Fittig und Frost, JB. f. 1884, S. 1170.

linischer, äußerst hygroskopischer und löslicher Rückstand erhalten. Ebenso das *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_5)_2Ca + {}^1/_2H_2O$, das nur weniger hygroskopisch ist. Das *Silbersalz*, $C_7H_9O_5Ag$, ist in warmem Wasser löslich und wird durch Verdunsten in prismatischen Kriställchen erhalten. Die Oxyisoterebinsäure kann auf keine Art direkt in das Isoheptodilacton zurückgeführt werden. Durch anhaltendes Kochen mit starken Basen werden die wenig charakteristischen Salze der zweibasischen Dioxysäure, $C_7H_{12}O_6$ (siehe oben) erhalten. Bei der Zersetzung mit Säuren geben diese bemerkenswerterweise weder die Oxysäure noch das Dilacton, sondern eine sirupöse Säure[1]), in der sich bei längerem Stehen etwas Dilacton bildet. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser wird das Isoheptodilacton nicht in Oxyisoterebinsäure, sondern teilweise in eine mit ihm isomere Säure, $C_7H_8O_4$, die *Isoterebilensäure*, übergeführt. Sie ist nur in Wasser leicht löslich und kristallisiert in großen, tafelförmigen, monoklinen Kristallen vom Schmelzp. 118 bis 119° (Form näher beschrieben). Sie ist eine ungesättigte, einbasische Lactonsäure. Das äußerst lösliche *Baryumsalz*, $(C_7H_7O_4)_2Ba + H_2O$, bildet eingetrocknet ein weißes Pulver. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_4)_2Ca + {}^1/_2H_2O$, kristallisiert in Büscheln federförmiger Kriställchen. Das *Silbersalz*, $C_7H_7O_4Ag$, kann ebenfalls aus warmem Wasser kristallisiert erhalten werden; die Kristalle zeigen unter dem Mikroskop rechteckigen Umriß. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Isoterebilensäure unter Durchleiten von Kohlensäure wird sie zu einer mit der Terebinsäure isomeren einbasischen Lactonsäure, der *Isoterebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, reduziert. Sie ist in $CHCl_3$ und Benzol sehr leicht, in Wasser leicht, in Äther schwer löslich und scheidet sich aus ihren Lösungen meist ölig aus; durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin zu ihrer Lösung in $CHCl_3$ oder Benzol wurde sie jedoch in Kristallen vom Schmelzp. 77 bis 78° erhalten. *Baryumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ba + {}^1/_2H_2O$ (?), durch Verdunsten als glasartige, höchst hygroskopische Masse erhalten. *Calciumsalz*, $(C_7H_9O_4)_2Ca + H_2O$, kristallisiert in schönen, zu Rosetten vereinigten Nadeln. *Silbersalz*, $C_9H_9O_4Ag$, kristallisiert aus der warmen, wässerigen Lösung beim Verdunsten in Warzen. Bei längerem Kochen mit Barythydrat liefert die Isoterebinsäure ein *Baryumsalz*, $C_7H_{10}O_5Ba$, das ebenfalls so leicht löslich ist, daß es nur durch Eindampfen als weißes (kristallinisches?) Pulver erhalten werden kann. Aus seiner Lösung wird durch Silber-

---

[1]) Könnte diese nicht die Säure $C_7H_{12}O_6$ sein? *S.*

nitrat das flockige, fast unlösliche *Silbersalz*, $C_7H_{10}O_5Ag_2$, gefällt. Aus diesen Salzen läßt sich die Isoterebinsäure regenerieren. — Das zum Teil anscheinend wiederspruchsvolle, im obigen geschilderte Verhalten der Dimethylaticonsäure läßt sich, wie in der Einleitung (S. 133 bis 141) eingehend erläutert wird, nur auf Grund nachstehender Strukturformeln erklären:



S.

VI. Fritz Fichter. Propylitaconsäure und isomere Säuren[1]). — Die zur Darstellung erforderliche *Propylparaconsäure* wird zweckmäßig mittels des Calciumsalzes gereinigt. Ihr Ester siedet bei 288 bis 289° (760 mm). Bei seiner Behandlung mit Natriumäthylat entsteht außer *Propylitaconsäure* noch eine andere sirupförmige Säure. Die erstere schmilzt unter Zersetzung bei 159 bis 160,5°. Beim Verdampfen ihrer mit Calciumcarbonat neutrali-

[1]) Ann. Chem. 304, 241—258; vergl. Schmidt, JB. f. 1890, S. 1475 u. 1685.

sierten Lösung auf dem Wasserbade wird das *Calciumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, als flockiger Schaum erhalten, der aus dünnen, glänzenden Blättchen besteht und sich beim Erkalten wieder löst, dagegen beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator mit $1^1/_2 H_2O$ in rundlichen, aus kleinen Blättchen gebildeten Büscheln zurückbleibt. Auch das etwas leichter lösliche *Baryumsalz* wurde in zwei Formen erhalten. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° wird die Propylitaconsäure zum größeren Teil in Propylparaconsäure zurückverwandelt, daneben entsteht etwas Heptylensäure [1]), jedoch keine Lactonsäure [2]). Bei der trockenen Destillation geht sie in *Propylcitraconsäureanhydrid* und Wasser über und zwar um so vollständiger, je langsamer man destilliert, jedoch wächst dann auch die Menge eines neutralen, öligen Produktes [3]). Auch die Itasäure verflüchtigt sich jedenfalls als *Anhydrid*, welches man als dickflüssiges Öl durch Erhitzen derselben im Vakuum auf 170° erhalten kann, wobei sich keine Citrasäure bildet. Das Anhydrid der letzteren ist ebenfalls ein Öl, das sich in Wasser zu *Propylcitraconsäure* löst. Diese, durch Destillation mit Wasserdampf und Überführung in das Baryumsalz gereinigt, wird aus ihrer ätherischen Lösung beim Verdunsten als blätterige Kristallmasse, durch Zusatz von Ligroin in meist dreiseitigen Täfelchen erhalten. In Wasser äußerst leicht löslich und zerfließlich, sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Chloroform. Schmilzt im vorgewärmten Bade bei 80°, bei nochmaligem Erwärmen viel tiefer (Anhydridbildung). Das *Calciumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, und *Baryumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba$, scheiden sich beim Eindampfen ihrer kaltgesättigten Lösung als schaumige, aus kleinen Kristallflittern bestehende Masse aus, da sie ebenfalls in heißem Wasser viel schwerer löslich sind als in kaltem. Das *Silbersalz*, $C_8H_{10}O_4Ag_2$, ist amorph. Durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 160° wird die Citrasäure zum größeren Teil in die Itasäure zurückgeführt. *Propylmesaconsäure* wird aus der Citrasäure durch Zusatz von Brom zu ihrer Lösung in Chloroform im Sonnenlicht erhalten. Ausbeute 66 Proz. Sie schmilzt konstant bei 170° und siedet unzersetzt bei 240° (16 mm). Leicht löslich in heißem Wasser (daraus in feinen Nädelchen kristallisierend), Alkohol und Äther, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroin. *Calciumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ca + 2H_2O$, in kaltem Wasser sehr leicht löslich, beim Erhitzen sich in Kristallen abscheidend. Ebenso

[1]) JB. f. 1890, S. 1476. — [2]) Wie aus Isopropylitaconsäure (siehe den folgenden Abschnitt). — [3]) Bei mittlerer Schnelligkeit wurden 45 Proz. Propylcitraconsäure, 46 Proz. Propylitaconsäure und 9 Proz. neutraler Produkte erhalten.

verhält sich das *Baryumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba + H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_8H_{10}O_4Ag_2$, ist in kochendem Wasser löslich und kristallisiert beim Erkalten in warzenförmigen Kristallaggregaten. Die Reduktion durch Natriumamalgam ist schon von Schmidt[1]) untersucht. — Bei 20stündigem Kochen mit 10proz. Natronlauge bleibt die Propylitaconsäure größtenteils (83 Proz.) unverändert, jedoch entstehen auch erhebliche Mengen einer aus Wasser in rhombischen Täfelchen kristallisierenden Säure vom Schmelzp. 110 bis 111°, die höchstwahrscheinlich *Propylaticonsäure* ist. *Propylcitraconsäure* gab bei zehnstündigem Kochen mit 10proz. Natronlauge 50,5 Proz. unveränderte Säure, 43,5 Proz. Propylitaconsäure und 6,0 Proz. niedrig (101 bis 107°) schmelzende Säure. Propylmesaconsäure blieb bei 30stündigem Kochen mit 10proz. Natronlauge größtenteils (85 Proz.) unverändert, bei Anwendung 25proz. Lauge entstand dagegen eine große Menge Propylitaconsäure nebst der aus dieser entstehenden niedrig schmelzenden Säure. *S.*

VII. Arthur W. Burwell. Isopropylitaconsäure und isomere Säuren[2]). — Als Ausgangsmaterial diente der *Isopropylparaconsäureäthylester*, der aus der Säure[3]) in üblicher Weise als etwas dicke Flüssigkeit vom Siedep. 282° erhalten wird. Hieraus wird durch Behandlung mit Natriumäthylat und Verseifung mit Natronlauge die *Isopropylitaconsäure*, $(CH_3)_2CH-CH=C(COOH)-CH_2-COOH$, gewonnen. [Die Abscheidung der Säure darf nicht mit heißer, konzentrierter Salzsäure geschehen, weil sich sonst Isopropylisoparaconsäure (siehe weiter unten) als Nebenprodukt bildet.] Sie kristallisiert aus heißem Wasser in zarten, perlmutterglänzenden Kriställchen, die bei 189 bis 192° unter Zersetzung schmelzen, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, viel schwerer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroin. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba + 2H_2O$, ist schwer löslich, in kaltem Wasser aber viel leichter als in heißem, scheidet sich daher beim Erwärmen in Nadeln obiger Formel aus. Ihm gleicht das *Calciumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$, das aber in heißem Wasser noch schwerer löslich ist. *Silbersalz*, $C_8H_{10}O_4Ag_2$, flockig, beim Trocknen kristallinisch werdend. Wird Isopropylitaconsäure unter geringem Druck destilliert, so zerfällt sie wesentlich in ihr öliges *Anhydrid* und Wasser, unter Atmosphärendruck entsteht daneben eine gewisse Menge Isopropylcitraconsäureanhydrid. Zur Trennung diente, wie immer, die Flüchtigkeit der Citrasäure mit Wasserdampf. Die

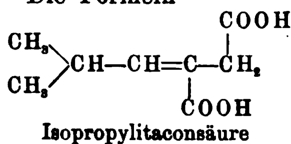
[1]) JB. f. 1890, S. 1686. — [2]) Ann. Chem. 304, 258—280. — [3]) Fittig und Zanner, JB. f. 1890, S. 1477.

Isopropylcitraconsäure kristallisiert aus ihrer Lösung in $CHCl_3$ auf Zusatz von Ligroin in langen, seidenglänzenden Nadeln, bei freiwilligem Verdunsten in großen (monoklinen?) Prismen. Schmelzp. 78 bis 81°. An feuchter Luft zerfließlich. In Wasser, Alkohol, Äther in jedem Verhältnis löslich, schwerer in Chloroform (in 12 Tln.), kaum in Ligroin. Im Exsiccator etwas flüchtig. Beim Kochen mit Wasser verändert sie sich nicht, geht aber bei siebenstündigem Erhitzen damit auf 150 bis 160° fast vollständig in Isopropylitaconsäure über. Dieselbe Säure erhielten Fittig und Feurer[1]) bei der Destillation der Isopropylparaconsäure. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba$, löst sich in etwa 300 Tln. kaltem Wasser; beim Erwärmen scheidet es sich nicht allmählich, sondern nach einigem Kochen plötzlich und fast vollständig als sandiges Pulver aus. Das *Silbersalz*, $C_8H_{10}O_4Ag_2$, ist ein käsiger Niederschlag. Die Umwandlung der Isopropylitaconsäure in die Mesasäure durch Brom im Sonnenlichte erfolgt noch leichter und vollständiger als bei den schon beschriebenen Säuren. Die *Isopropylmesaconsäure*[2]) kristallisiert aus Wasser in großen, monoklinen Blättern (Kristalle näher beschrieben) vom Schmelzp. 183°, Löslichkeit in heißem Wasser größer als bei der Itasäure, sonst ebenso. Das *Baryumsalz*, $C_8H_{10}O_4Ba$ (durch Alkohol gefällt), ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und gibt erst nach fast völligem Eindampfen eine Kristallhaut. Ebenso das etwas schwerer lösliche *Calciumsalz*. — *Umwandlung der drei isomeren Säuren durch Kochen mit Natronlauge.* Isopropylitaconsäure bleibt vollständig unverändert; aus Isopropylcitraconsäure entsteht eine ansehnliche Menge der Itasäure, der Rest bleibt unverändert; Isopropylmesaconsäure bleibt mit 10proz. Lauge fast unverändert, mit 25proz. entsteht eine große Menge Ita-, aber keine Citrasäure. — Durch Natriumamalgam wird Isopropylitaconsäure sehr schwierig, viel leichter die Citra- und Mesasäure zu *Isobutylbernsteinsäure* reduziert. Diese zeichnet sich durch ihre Kristallisationsfähigkeit aus. Aus Wasser kristallisiert sie in prismatischen Formen des rhombischen Systems. (Form näher beschrieben.) Schmelzp. 107 bis 108°. Leicht löslich in Wasser (besonders heißem), Alkohol, Äther, schwer in $CHCl_3$. — Es ist oben erwähnt worden, daß beim Ansäuern einer alkalischen Lösung von Isopropylitaconsäure mit heißer, konzentrierter Salzsäure eine neue isomere Säure, die *Isopropylisoparaconsäure*, als Nebenprodukt entsteht. Während alle anderen Itacon-

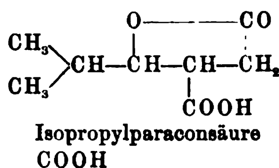
---

[1]) JB. f. 1894, S. 841. — [2]) Schon von Demarçay, JB. f. 1880, S. 803, als *Oxyheptinsäure* beschrieben.

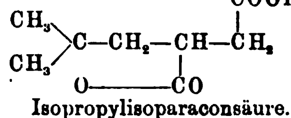
säuren durch Einwirkung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in dieselbe Paraconsäure, aus denen sie entstanden waren, zurückgeführt werden, wird allein die Isopropylitaconsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 100° langsam und unvollständig, bei 125 bis 135° fast quantitativ in die neue Säure übergeführt, die ebenfalls eine einbasische Lactonsäure ist. Auch die Isopropylparaconsäure geht beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure teilweise in die neue isomere Säure über. Sie kristallisiert aus Wasser sehr leicht in großen, glänzenden, monoklinen Prismen (Kristallform näher beschrieben) vom Schmelzp. 143° und verflüchtigt sich, vorsichtig erhitzt, fast ohne Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, viel schwerer in kaltem und in Äther, noch weniger in Chloroform. Sie gibt zwei Salzreihen. 1. *Lactonsaure Salze*, mittels der Carbonate dargestellt. *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$. Leicht löslich in kaltem, noch leichter in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem, 80 proz. Alkohol, nicht in absolutem. *Baryumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$. Bleibt beim Verdunsten als hornähnliche Masse zurück. Auch in absolutem Alkohol leicht löslich. *Silbersalz*, $C_8H_{11}O_4Ag$. Löst sich in heißem Wasser und kristallisiert daraus in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. *Äthylester*, $C_{10}H_{16}O_4$. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 276°. 2. *Salze der zweibasischen Oxysäure*. *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ca$. Entsteht erst beim längeren Kochen mit einer großen Menge Kalkmilch. Ist in kochendem, verdünntem Alkohol fast ganz unlöslich, in kaltem etwas löslich. Dies Verhalten dient zu seiner Abscheidung. Perlmutterglänzende Blättchen. Auch in kaltem Wasser ist es etwas löslicher, als in heißem. *Baryumsalz*, $C_8H_{12}O_5Ba$. Analog dargestellt. Amorph und ebenso wasserlöslich wie das lactonsaure Salz, aber in Alkohol unlöslich und dadurch vom lactonsauren zu trennen. *Silbersalz*, $C_8H_{12}O_5Ag_2$, aus der heißen Lösung des vorigen mit Silbernitrat zu erhalten. Käsiger, auch in heißem Wasser unlöslicher Niederschlag. Die Formeln



Isopropylitaconsäure



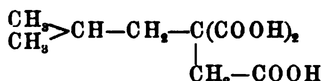
Isopropylparaconsäure



Isopropylisoparaconsäure.

stellen mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur der drei Isomeren dar[1]). Hiernach war zu erwarten, daß die letzte Säure durch Oxydation der Isobutylbernsteinsäure, $(CH_3)_2$–CH–CH_2–CH(COOH)–CH_2–COOH, entstehen würde. Der Versuch bestätigte dies. *S.*

VIII. Heinrich Thron. Weitere Untersuchung der Isopropylisoparaconsäure[2]). — Zur größeren Sicherung der am Ende der vorigen Abhandlung gezogenen Schlüsse wurde 1. eine größere Menge Isopropylparaconsäure mit viel rauchender Salzsäure auf 135 bis 140° erhitzt. Sie ging vollständig in Isopropylisoparaconsäure über; 2. wurde eine größere Menge synthetischer Isobutylbernsteinsäure mit Kaliumpermanganat oxydiert und hierbei ebenfalls die Isoparaconsäure als einziges Oxydationsprodukt erhalten[3]). Die Isobutylbernsteinsäure wurde durch Erhitzen von *Isobutyläthantricarbonsäure*,



auf 160° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhalten und war mit der oben beschriebenen identisch. Die bisher nicht bekannte Tricarbonsäure erhielt Verfasser durch Einwirkung von Monochloressigester auf eine Mischung von Isobutylmalonsäureester (Siedep. 225°) und Natriumäthylat und Verseifung des erhaltenen Öles. Sie scheidet sich aus der ätherischen Lösung durch Zusatz von Ligroin oder Chloroform in feinen, seidenglänzenden Nadeln aus, aus Wasser in dickeren, zu Rosetten gruppierten Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in salzsäurehaltigem Wasser, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, Ligroin. Trocken fängt sie erst bei 156° an, Kohlensäure abzuspalten, wobei sie sich verflüssigt[4]), in wässeriger Lösung schon auf dem Wasserbade. *Calciumsalz*, $(C_9H_{11}O_6)_2Ca_3 + 7H_2O$, scheidet sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung ab. In kaltem Wasser leicht, in kochendem schwer, in Alkohol nicht löslich. *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. Aus dem Ammoniumsalz durch Chlorbaryum gefällt. In kaltem und heißem Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich. *Silbersalz*, $C_9H_{11}O_6Ag_3$. Ebenso mit Silbernitrat als lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. In Wasser etwas löslich und daraus in kristallinischen Krusten zu erhalten. — *Andere Bildungsweisen der Isopropylisoparaconsäuren.* Auch

[1]) Vergl. Einleitung, S. 125—126. — [2]) Ann. Chem. 304, 280—298. — [3]) Außer etwas Oxalsäure bei großem Überschuß des Permanganats. — [4]) Weil Isobutylbernsteinsäure schon bei 107° schmilzt.

durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift von Fittig und Frost[1]) wird aus Isopropylitaconsäure ausschließlich Isopropylisoparaconsäure erhalten, während die anderen Itaconsäuren diejenigen Paraconsäuren geben, aus denen sie entstanden sind. Dieselbe Säure wurde synthetisch neben Succinylobernsteinsäureester, Isobutylglycol, $C_8H_{18}O_2$ [2]), und Isopropylitaconsäure erhalten durch Einwirkung von Natrium auf eine Mischung von Isobutyraldehyd und Bernsteinsäureester; Isopropylparaconsäure war *nicht* entstanden. — Während Isopropylisoparaconsäure bei raschem Destillieren unverändert bleibt, wurden bei langsamem und wiederholtem Destillieren derselben (16 g) Isopropylcitraconsäure (4,2 g) und Isopropylitaconsäure (0,6 g) erhalten, während 7,8 g unverändert blieben. — Die Frage, ob sich der Ester der *Isopropylisoparaconsäure* gegen *Natriumäthylat* oder *Natrium* ebenso wie die sonstigen Paraconsäureester verhalten, d. h. eine Itaconsäure geben würde, entschied der Versuch dahin, daß dies nicht der Fall ist. Es wurde vielmehr in nicht großer Menge [2,5 g aus 14,7 g Ester[3])] eine einbasische Säure, $C_{16}H_{20}O_6 + H_2O$, erhalten, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 222° kristallisierte, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (etwas leichter in heißem), Äther, Benzol, $CHCl_3$ war. Sie läßt sich ohne Veränderung längere Zeit auf 230° erhitzen (beim Erkalten erstarrt sie amorph), mit 10 proz. Natronlauge oder rauchender Salzsäure kochen. Sie gibt auch bei längerem Kochen mit überschüssigen Basen nur Salze mit 1 Äqu. Metall; wenn sie also Lactonringe enthält, so lassen sich diese nicht lösen. *Calciumsalz*, $(C_{16}H_{19}O_6)_2Ca$. Hinterbleibt beim Verdunsten als Sirup, der später kristallinisch erstarrt. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol. *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{19}O_6)_2Ba$. Gleicht dem vorigen, ist aber noch leichter löslich. Seine Lösung in absolutem Alkohol hinterläßt es beim Verdunsten im Vakuum als kristallinische Masse. *Silbersalz*, $C_{16}H_{19}O_6Ag$. In heißem Wasser ziemlich löslich und daraus in kleinen Blättchen kristallisierend. *S.*

IX. Carl Schirmacher. Isobutylitaconsäure und isomere Säuren[4]). — Die Darstellung und verschiedene Eigenschaften der *Isobutylitaconsäure* sind schon von Kräncker[5]) beschrieben. Bei der trockenen Destillation gibt sie ein öliges Destillat, das hauptsächlich aus dem Anhydrid der Itaconsäure, nach nochmaliger

---

[1]) A. a. O. — [2]) Fossek, JB. f. 1883, S. 970; Lieben, JB. f. 1896, S. 659. — [3]) Hierbei wurden jedoch 5 g Isopropylisoparaconsäure zurück erhalten. — [4]) Ann. Chem. 304, 298—311. — [5]) JB. f. 1890, S. 1684.

Destillation dem der *Isobutylcitraconsäure*[1]) besteht. Die Trennung beider geschah durch Destillation mit Wasser. Die Citrasäure scheidet sich aus ihrer mit Ligroin versetzten Lösung in Chloroform in Kristallblättern aus, die bei 75 bis 80° unter Anhydridbildung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (hieraus in harten Kristallen zu erhalten), Alkohol, Äther, $CHCl_3$. Die unreine Säure zerfällt leicht in Wasser und Anhydrid; dieses löst sich in einer konzentrierten Lösung der Säure, scheidet sich aber beim Verdünnen aus. Das *Baryumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ba$, scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung aus und bedarf zur Wiederauflösung viel Wasser. Kristallinisches Pulver. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ca$, ist in kaltem Wasser noch schwerer löslich, scheidet sich aber beim Kochen dieser Lösung pulverig aus. *Silbersalz*, $C_9H_{12}O_4Ag_2$, voluminöser, auch in heißem Wasser unlöslicher Niederschlag. *Isobutglmesaconsäure* wird, wie die übrigen Mesasäuren, sehr leicht durch Einwirkung von Brom auf die Citraconsäure im Sonnenlicht erhalten. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in seidenglänzenden Blättchen, bei 205 bis 206° unzersetzt schmelzend, leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, kaum in $CHCl_3$ und Benzol. *Baryumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ba + H_2O$, sehr leicht löslich, besonders in kaltem Wasser, durch Alkohol als Pulver fällbar. *Calciumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ca + H_2O$, dem Baryumsalz sehr ähnlich. *Silbersalz*, $C_9H_{12}O_4Ag_2$, in Wasser sehr schwer löslich. Isobutylcitraconsäure wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, bei 160° glatt in Isobutylitaconsäure verwandelt. Letztere wird durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° oder rauchender Salzsäure auf 160° teilweise in Isobutylparaconsäure umgewandelt. — Die Angabe von Fittig und Kräncker[2]), daß Isobutylitaconsäure durch Natriumamalgam nicht verändert wird, trifft nur für die alkalische Lösung zu. In sauer gehaltener Lösung gelingt ihre Reduktion, obwohl sehr schwierig, leichter die der Citra- und Mesasäure, zu *Isoamylbernsteinsäure*. Die Trennung von unveränderter Itasäure beruht auf der größeren Löslichkeit ihres Baryumsalzes. Die Isoamylbernsteinsäure — auch die zum Vergleich bereitete synthetische Säure[3]) — schmilzt bei 75 bis 76° und beginnt wenig darüber sich in Anhydrid und Wasser zu spalten. Sie ist in Wasser äußerst löslich und

---

[1]) Vergl. Fittig und Weil, JB. f. 1894, S. 845. — [2]) JB. f. 1890, S. 1685. — [3]) Die Synthese geschah analog der der Isobutylbernsteinsäure (s. S. 1048).

kristallisiert daraus schlecht; sehr leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Benzol, nicht in Ligroin. Das *Baryumsalz*, $C_9H_{14}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich beim Kochen als sandiges Pulver aus. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{14}O_4Ca$, ist dem Baryumsalz sehr ähnlich, nur etwas schwerer löslich. Das *Silbersalz* ist in Wasser schwer löslich. — Bei zehnstündigem Kochen mit 10 proz. Natronlauge blieb Isobutylitaconsäure bis auf eine kleine Menge gebildeter Isobutylaticonsäure[1]) unverändert, Isobutylcitraconsäure wurde größtenteils in die Itasäure verwandelt, Isobutylmesaconsäure kaum verändert; letztere wurde dagegen durch 20 proz. Lauge zu zwei Drittel in die Itasäure übergeführt. *S.*

X. Edgar Erlenbach. Über die Isobutylaticonsäure[2]). — Beim Kochen von Isobutylitaconsäure mit Natronlauge — gleichgiltig ob 10- oder 20 proz., 10 oder 15 Stunden lang — wurden etwa 82 Proz. zurückgewonnen, nur der Rest in *Isobutylaticonsäure* verwandelt. Die Trennung beruht auf der verschiedenen Löslichkeit. Diese[3]) ist:

	in Wasser (25°)	in Äther (19°)
für Isobutylitaconsäure	0,377	3,01
für Isobutylaticonsäure	1,863	35,60.

Auch in $CHCl_3$, warmem Benzol oder CS_2 löst sich die Isobutylaticonsäure im Gegensatz zur Itaconsäure leicht. Die aus Wasser kristallisierte Säure schmilzt bei 95°, die aus der ätherischen Lösung durch Ligroin abgeschiedene bei 88 bis 89° und erst bei neuem Anwärmen bei 95°. Das *Baryumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ba$, und das schwerer lösliche *Calciumsalz*, $C_9H_{12}O_4Ca$, scheiden sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung kristallinisch aus. *Silbersalz*, $C_9H_{12}O_4Ag_2$, in heißem Wasser nicht löslich. Beim Zusatz von 1 Mol. Brom zur Lösung der Säure in $CHCl_3$ bildet sich neben einem sich alsbald ausscheidenden *Dibromid*, $C_9H_{14}Br_2O_4$, als Hauptprodukt *Bromisobutylisoparaconsäure*, $C_9H_{13}BrO_4$. Das Dibromid schmilzt unter Zersetzung bei 210°, ist leicht löslich in Aceton, schwer in Äther, unlöslich in $CHCl_3$ und Wasser. Es kristallisiert aus der mit Ligroin versetzten Acetonlösung in kleinen, glänzenden Kriställchen. Die Bromisobutylisoparaconsäure schmilzt bei 126°, ist leicht löslich in warmem Äther (daraus in seidenglänzenden Nadeln kristallisierend), $CHCl_3$ und Aceton, ziemlich schwer in

---

[1]) Siehe den folgenden Artikel. — [2]) Ann. Chem. 304, 311—325. — [3]) Siehe diesen JB., S. 1033, Anm. 3.

Benzol, CS_2 und warmem Wasser (hieraus in dünnen Täfelchen zu erhalten). Durch Alkalien wird sie zersetzt, durch Natriumamalgam in saurer Lösung in eine einbasische Lactonsäure, die *Isobutylisoparaconsäure*, $C_9H_{14}O_4$, verwandelt. Diese kristallisiert aus Äther oder heißem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 115°, leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem und in Äther. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_{13}O_4)_2Ba + H_2O$, wird erst bei vollständigem Verdunsten als kristallinische, hygroskopische Masse erhalten und auch durch Alkohol nicht gefällt. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_{13}O_4)_4Ca + 2H_2O$, ist in kaltem Wasser weit weniger löslich und kristallisiert beim Erkalten der konzentrierten Lösung in schönen Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_4Ag_2$, kann aus heißem Wasser kristallisiert erhalten werden. Läßt man eine alkalische Lösung der Säure stehen, so geht sie glatt in eine ungesättigte Lactonsäure, die *Isobutylisaconsäure*, $C_9H_{12}O_4$, isomer mit der Isobutaconsäure von Fittig und Kräncker[1]), über. Sie wird aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten im Vakuum als großstrahlig kristallinische Masse, durch vorsichtigen Ligroinzusatz bei Winterkälte in großen, farblosen Kristallen erhalten, zerfließt aber mit etwas Wasser ölig. Sie schmilzt bei 51° und ist in allen üblichen Solventien außer CS_2 leicht löslich. *Baryumsalz*, $(C_9H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$, kristallisiert aus warmem Wasser in großen, dünnen, rechteckigen Tafeln. Das ihm ähnliche *Calciumsalz*, $(C_9H_{11}O_4)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_9H_{11}O_4Ag$, kristallisiert aus heißem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Isobutylisaconsäure entsteht auch als Hauptprodukt aus der Bromisobutylisoparaconsäure sowie dem obigen Dibromid bei anhaltendem Kochen mit Wasser neben einem indifferenten Körper, dem *Isononodilacton*, $C_9H_{12}O_4$, das sich in sehr geringer Menge auch bei langem Kochen der Isobutylisaconsäure mit Wasser bildet. Das Dilacton kristallisiert aus warmem Wasser in federförmigen Kristallen vom Schmelzp. 133°, leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in Äther. Bei längerem Kochen mit Barythydrat liefert es ein leicht lösliches, durch Alkohol fällbares *Baryumsalz*, $C_9H_{14}O_6Ba$. Durch zehnstündiges Kochen mit Wasser geht das Lacton größtenteils in Isobutylisaconsäure über. Durch anhaltendes Kochen mit 10 proz. Natronlauge wurde die Isobutylaticonsäure zu 60 Proz. in Isobutylitaconsäure umgewandelt, während 35 Proz. unverändert blieben. Die Umwandlung beider Säuren ist also ein umkehrbarer Prozeß. *S.*

---

[1]) A. a. O.

XI. William D. Hoeffken. Hexylitaconsäure und isomere Säuren [1]). — *Hexylparaconsäureester*, aus der Säure [2]) durch Erwärmen mit 2 Tln. absolutem Alkohol und 2 bis 3 Proz. Schwefelsäure bereitet, ist eine ölige Flüssigkeit vom Siedep. 326°, schwerer als Wasser. Die daraus mit Natriumäthylat dargestellte und in gewohnter Weise abgeschiedene [3]) *Hexylitaconsäure* kristallisiert aus Wasser in Schüppchen oder seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130°, ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser (die Lösung schäumt stark beim Schütteln), in etwa 100 Tln. $CHCl_3$, viel schwerer in Benzol. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ba$, durch Fällung erhalten, ist in Wasser, besonders heißem, sehr schwer löslich, ebenso das *Calciumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ca + 2H_2O$. *Silbersalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$, unlöslicher Niederschlag. Wird Hexylitaconsäure unter 20 mm Druck destilliert, so besteht das Destillat wesentlich aus ihrem eigenen Anhydrid neben dem der *Hexylcitraconsäure*, umgekehrt bei Destillation unter gewöhnlichem Druck, wobei ziemlich viel Kohle zurückbleibt. Durch Destillation mit Wasser isoliert und durch das Baryumsalz gereinigt, kristallisiert die Citrasäure aus Chloroform bei Ligroinzusatz in Aggregaten feiner Nadeln, äußerst leicht löslich in Wasser (daraus auch schön kristallisierend), ziemlich leicht in $CHCl_3$, kaum in CS_2, Benzol, Ligroin. Sie schmilzt bei 86° unter Anhydridbildung. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ba$, und *Calciumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ca + H_2O$, sind voluminöse, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge. *Silbersalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$, fast unlöslicher, käsiger Niederschlag. Durch Brom im Sonnenlichte geht die Citrasäure leicht in *Hexylmesaconsäure* über. Ausbeute 93,2 Proz. Diese fällt aus der Lösung in kochendem Wasser fast vollständig in atlasglänzenden Schüppchen aus, sobald die Temperatur nur um wenige Grade gesunken ist. Sie ist auch in $CHCl_3$, CS_2 und kaltem Benzol sehr schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ba$, wird durch Eintrocknen der Lösung in harten Krusten, durch Alkoholzusatz als feines Pulver erhalten. In kaltem und warmem Wasser gleich löslich. Das *Calciumsalz*,

---

[1]) Ann. Chem. 304, 326—339. — [2]) Fittig und Schneegans, JB. f. 1885, S. 1324. — [3]) Wie Fittig in einer Anmerkung zusetzt, ist es für die Darstellung dieser und anderer Itaconsäuren vorteilhafter, die Estersäure aus dem Reaktionsprodukt zunächst durch Ansäuern und Ausäthern zu isolieren und dann durch Kochen mit Baryt zu verseifen. Die aus dem unlöslichen Baryumsalz abgeschiedenen Säuren lassen sich leicht durch CS_2 trennen, der nur die Para-, nicht die Itaconsäure löst. Man vermeidet hierdurch das lange Kochen mit Natronlauge, das zu Umlagerungen führen kann.

$C_{11}H_{16}O_4Ca + H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen in Kristallwarzen ab, die sich beim Erkalten wieder lösen. *Silbersalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$. Hexylcitraconsäure wird durch zehnstündiges Erhitzen mit Wasser vollständig in Hexylitaconsäure umgewandelt, letztere durch 32 stündiges Erhitzen mit HBr (bei 0° gesättigt) größtenteils in Hexylparaconsäure. Durch Kochen mit 10- oder 20 proz. Natronlauge wird Hexylitaconsäure zu etwa einem Viertel bis einem Drittel in die isomere Hexylaticonsäure[1]) umgewandelt, während der Rest unverändert bleibt; Hexylcitraconsäure gibt etwa 40 Proz. Itaconsäure (nicht etwa Aticonsäure), 53 Proz. wurden zurückerhalten; Hexylmesaconsäure gab 36 Proz. der Itasäure, der Rest war ein Gemenge dieser mit Mesa- und Aticonsäure. Gegen Natriumamalgam verhalten sich die drei Isomeren wie die niederen Homologen, d. h. die Itasäure wird sehr schwierig, die andere leicht zu *Heptylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{20}O_4$, reduziert. Diese kristallisiert aus warmem Wasser in Schuppen vom Schmelzp. 90 bis 91°, leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$, ziemlich in warmem Benzol und CS_2, nicht in Ligroin. *Baryumsalz*, $C_{11}H_{18}O_4Ba$, und *Calciumsalz*, $C_{11}H_{18}O_4Ca + H_2O$, bilden in Wasser fast unlösliche Niederschläge. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{18}O_4Ag_2$, ist unlöslich. *S.*

XII. Emil Stuber. Über die Hexylaticonsäure[2]). — Die Hexylaticonsäure ist schon von Hoeffken[3]) erhalten, aber nicht in reinem Zustande. Bei ihrer Darstellung durch Kochen von Hexylitaconsäure mit Natronlauge darf man über zehn Stunden und 20 proz. Lauge nicht hinausgehen, weil sonst ein öliges Nebenprodukt entsteht, das die ohnehin schwierige Trennung beider Säuren noch erschwert. Diese beruht auf der verschiedenen Löslichkeit. Es löst sich 1 Tl.

	in Tln. Wasser (17°)	in Tln. Äther (18°)
Hexylitaconsäure	2242	0,74
Hexylaticonsäure	616	7,57.

Gemische beider haben jedoch ganz andere Löslichkeiten. Reine *Hexylaticonsäure* schmilzt bei 78 bis 78,5°[4]). Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ba + \frac{1}{2}H_2O$, und *Calciumsalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ca + \frac{1}{2}H_2O$, wurden durch Fällung erhalten. Letzteres ist in kaltem wie heißem Wasser gleich schwer löslich. *Silbersalz*, $C_{11}H_{16}O_4Ag_2$. Beim Eintropfen von Brom in die $CHCl_3$-Lösung der Säure scheidet sich ein geringer flockiger Niederschlag aus, der ein Dibromid zu sein

---

[1]) S. das folgende Referat. — [2]) Ann. Chem. 305, 1—18. — [3]) S. das vorige Referat. — [4]) Die Angabe 110° in der vorläufigen Mitteilung (JB. f. 1893, S. 760) beruht auf einem Schreibfehler.

scheint, aber nicht rein erhalten wurde. Das Hauptprodukt ist *Bromhexylisoparaconsäure*, $C_{11}H_{17}BrO_4$. Sie kristallisiert aus Aceton in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 135 bis 136°, aus warmem Wasser in solchen vom Schmelzp. 145 bis 146° [1]). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, $CHCl_3$, leicht in warmem Benzol und CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser. — *Hexylisoparaconsäure*, $C_{11}H_{18}O_4$, wird aus der bromierten Säure durch Natriumamalgam in stets sauer erhaltener Lösung oder beim Durchleiten von Kohlensäure gewonnen. Sie kristallisiert aus kochendem Wasser in federartigen Nadeln, aus heißem Benzol in Blättchen, schmilzt bei 83 bis 84° und ist in kaltem Wasser schwer löslich. *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{17}O_4)_2Ca$, mittels des Carbonates erhalten. Fächerförmig gruppierte Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. *Silbersalz*, $C_{11}H_{17}O_4Ag$, aus der durch Ammoniak genau neutralisierten Säure durch Silbernitrat gefällt. Beim Kochen der Säure mit Basen, ja schon beim Eindampfen der Lösungen ihrer Salze in der Wärme entstehen die schwer löslichen Salze der Säure $C_{11}H_{20}O_5$. Das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{18}O_5Ba$, schied sich beim Eindampfen in kleinen Blättchen aus, in heißem Wasser nicht löslich. Das *Calciumsalz*, $C_{11}H_{18}O_5Ca$, ist sehr ähnlich. Salzsäure schied aus diesen Salzen nicht die Oxysäure, sondern Hexylisoparaconsäure aus. — Bei der Behandlung von Bromhexylisoparaconsäure mit kalter Natronlauge bildet sich ein öliges Gemisch zweier Säuren, deren Trennung durch die Calciumsalze gelang. 1. Das an Menge überwiegende, leichter lösliche Salz lieferte die *Hexylisaconsäure*, $C_{11}H_{16}O_4$, eine ungesättigte Lactonsäure. Sie kristallisiert aus Äther mit Ligroin in glänzenden, langgestreckten Lamellen vom Schmelzp. 57,5 bis 58,5°, ist, außer in Wasser und Ligroin, leicht löslich und scheidet sich gern als Öl ab. Natriumamalgam führt sie glatt in Hexylisoparaconsäure über. Das *Calciumsalz*, $(C_{11}H_{15}O_4)_2Ca + 3H_2O$, scheidet sich aus heißem Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, beim Erkalten in feinen Nädelchen aus. *Silbersalz*, $C_{11}H_{15}O_4Ag$; flockiger, in warmem Wasser etwas löslicher Niederschlag. 2. Das schwer lösliche Calciumsalz ergab eine Säure, $C_{11}H_{18}O_5$ [*Ketoheptylbernsteinsäure*-$CH_3(CH_2)_4CO{-}CH_2{-}CH(COOH)CH_2{-}COOH$?], die auch durch längeres Kochen von Hexylisaconsäure mit viel Kalkwasser entsteht. Sie bildet (aus heißem Wasser) Warzen oder Krusten vom Schmelzp. 99 bis 99,5°, leicht löslich in warmem Wasser und

[1]) Dies scheint der richtige Schmelzpunkt zu sein, denn er ändert sich durch Umkristallisieren aus Aceton nicht.

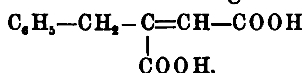
Benzol, in kaltem schwer, kaum in CS_2. *Baryumsalz*, $C_{11}H_{16}O_5Ba + H_2O$, und *Calciumsalz*, $C_{11}H_{16}O_5Ca$, wurden zur Analyse durch Fällung dargestellt und sind in siedendem Wasser fast unlöslich. Eine Oxyhexylaticonsäure scheint die Säure wegen ihrer Beständigkeit nicht zu sein; gegen ihre Auffassung als Ketosäure spricht, daß sie durch Natriumamalgam nicht in Hexylisoparaconsäure, sondern in eine einbasische, bei 72° schmelzende Säure, $C_{11}H_{18}O_4$, überging. Die beiden eben besprochenen Säuren bilden sich aus der Bromhexylisoparaconsäure auch bei 15 stündigem Kochen mit Wasser neben kleinen Mengen eines neutralen Körpers, $C_{11}H_{16}O_4$, der aus Äther-Ligroin in warzigen Aggregaten kristallisiert, bei 66 bis 67° schmilzt und sich in kaltem Wasser kaum löst. Er scheint den obigen [1]) Dilactonen zu entsprechen und wird daher als *Undecodilacton* bezeichnet. — *Hexylitaconsäure*, in derselben Weise wie die Aticonsäure mit Brom behandelt, ergab ein *Dibromid*, $C_{11}H_{18}Br_2O_4$, das aus Äther-Ligroin bei starker Kälte in harten Kriställchen vom Schmelzp. 134 bis 135° erhalten wurde, aber noch nicht völlig rein zu sein schien. *S.*

XIII. Arthur Brooke. Phenylitaconsäure und isomere Säuren [2]). — Der früher angegebene Schmelzpunkt der *Phenylitaconsäure* 172° ist zu niedrig. Die reine Säure schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 180°, in einem auf 180° vorgewärmten Bade dagegen erst gegen 192°. Sie kristallisiert aus Äther in triklinen Zwillingen (Form näher beschrieben). In 24 Tln. kochenden Wassers löslich. *Phenylitaconsäureanhydrid* kristallisiert aus Chloroform in Blättchen des monoklinen Systems (Form beschrieben). *Phenylcitraconsäureanhydrid* löst sich bei Zimmertemperatur in 9 Tln. Äther, in 40 Tln. CS_2, äußerst leicht in Benzol, sehr leicht auch in warmem Äther und siedendem CS_2. Seine Umwandlung in Phenylitaconsäureanhydrid beginnt schon bei 79°. Die Kristalle sind monoklin (Form näher beschrieben). Die durch Erwärmen des Anhydrids mit Wasser auf 62 bis 63° erhaltene *Phenylcitraconsäure*, $C_6H_5-CH_2-C(COOH)=CH-COOH$, kristallisiert aus Äther-Ligroin in triklinen Prismen (Form näher beschrieben), die bei 105 bis 108° unter Wasserabgabe schmelzen, sich sehr leicht in Wasser und Äther, ziemlich in $CHCl_3$, nicht in CS_2 und Ligroin lösen. Sehr charakteristisch ist das *saure Natriumsalz*, $C_{11}H_9O_4Na$; aus kochendem Wasser beim Erkalten in glänzenden, dünnen Blättchen kristallisierend, leicht löslich in heißem Wasser,

---

[1]) Siehe diesen JB., S. 1041 u. 1052. — [2]) Ann. Chem. **305**, 19—41; vergl. JB. f. 1890, S. 1678 ff.; f. 1893, S. 695 ff. u. 760.

in 90 Tln. bei Zimmertemperatur. Das *Calciumsalz*, $C_{11}H_8O_4Ca$, scheidet sich aus einer Mischung des NH_4-Salzes mit Chlorcalcium erst beim Erhitzen in dünnen Blättchen aus; das *Baryumsalz*, $C_{11}H_8O_4Ba + H_2O$, auf analoge Art schon in der Kälte als feines Pulver, aus verdünnteren Lösungen erst beim Erhitzen in Blättchen. *Silbersalz*, $C_{11}H_8O_4Ag_2$; in heißem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Phenylcitraconsäure geht im Gegensatz zu den aliphatischen Citraconsäuren schon beim Kochen mit Wasser allmählich in Phenylitaconsäure zurück; dies erklärt sich dadurch, daß sie hierbei schon in Anhydrid und Wasser zerfällt, ersteres aber schon unterhalb 100° in das der Itasäure übergeht. *Phenylmesaconsäure*,

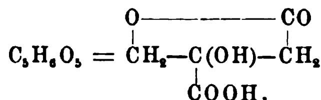


wird aus der Itasäure durch Besonnung der mit Brom versetzten Lösung in $CHCl_3$ erhalten. Sie kristallisiert aus kochendem Wasser in blätterigen Aggregaten platter Nadeln und schmilzt bei 212°. Löslich in 35 Tln. siedenden Wassers, sehr wenig in kaltem, leicht in Äther und kochendem Benzol, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Ligroin. Das *Calciumsalz*, $C_{11}H_8O_4Ca + 2^1/_2 H_2O$, ist in Wasser, besonders kaltem, sehr leicht löslich, ebenso das ein wenig schwerer lösliche *Baryumsalz*, $C_{11}H_8O_4Ba + 2H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_8O_4Ag_2$, ist in kochendem Wasser etwas löslich. Bei zehnstündigem Kochen der isomeren Säuren mit je 40 Tln. 10proz. Natronlauge wurden durch Umwandlung die in nachstehender Tabelle verzeichneten Mengen der einzelnen Säuren erhalten. Man erkennt den zwischen Phenylita-, -mesa- und -aticonsäure eintretenden Gleichgewichtszustand. Die Citrasäure wird vollständig umgelagert und entsteht deshalb nicht aus den anderen Säuren.

Angewendete Säure	Erhaltene Säure				Summe
	Ati- (mit etwas Itasäure) Proz.	Reine Mesasäure Proz.	Reine Itasäure Proz.	Unreine Itasäure Proz.	Proz.
Phenylitaconsäure . . .	14,4	4,7	70,6	9,2	98,9
Phenylitaconsäure . . .	13,8	4,5	69,2	11,2	98,8
Phenylcitraconsäure . . .	14,6	5,0	65,1	14,4	99,1
Phenylmesaconsäure . .	15,5	5,5	69,1	7,3	97,8
Phenylaticonsäure . . .	?	?	79,0	—	—
Im Durchschnitt	14,6	4,9	79		—

Die vorhin erwähnte *Phenylaticonsäure* wird von den Isomeren durch ihre größere Löslichkeit in kaltem Wasser (1:90) und die geringere in kaltem Äther (1:15) getrennt. Aus Äther kristallisiert sie in glänzenden, monoklinen Kristallen (Form näher beschrieben), die unscharf bei 149 bis 151° schmelzen. Sehr leicht löslich in warmem Äther und Wasser, sehr schwer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Ligroin. *Calciumsalz*, $C_{11}H_8O_4Ca + 2H_2O$, durch Fällung erhalten; dünne, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Ihm sehr ähnlich ist das *Baryumsalz*, $C_{11}H_{18}O_4Ba + 2H_2O$. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{18}O_4Ag_2$, ist ein feinpulveriger Niederschlag. Wird Phenylaticonsäure im Vakuum erhitzt (Badtemperatur 160 bis 175°), bis sich kein Wasserdampf mehr bildet, die erkaltete gelbe Masse gepulvert und zuerst mit CS_2 extrahiert (wobei sich etwas Phenylcitraconsäureanhydrid löst), dann in $CHCl_3$ gelöst (wobei etwas Phenylaticonsäure zurückbleibt), so kristallisiert aus der Lösung *Phenylaticonsäureanhydrid*, $C_{11}H_{18}O_3$, in Nadeln, die bei 138 bis 140° schmelzen und sich dabei anfangs gelb, dann rasch grün färben. Es ist in $CHCl_3$ und Benzol leicht, in Äther schwer löslich, etwas auch in siedendem CS_2 und Ligroin. Brom, auf eine Lösung auf Phenylaticonsäure in Äther mit $CHCl_3$ im Sonnenlicht [1]) einwirkend, führt sie in Phenylitaconsäure über (Ausbeute 88 Proz.). — Die von Fittig und Röders [2]) durch Reduktion der Phenylitaconsäure erhaltene *Benzylbernsteinsäure* entsteht auch aus den drei isomeren Säuren. *S.*

XIV. Wilhelm Köhl. Oxydation zweibasischer ungesättigter Säuren [3]). — Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, daß 1 Mol. der Säure in Natriumcarbonat gelöst und zu der verdünnten (etwa 1 proz.) Lösung eine 2 proz. Lösung von 1 Mol. Kaliumpermanganat unter Kühlung mit Eis und beständigem Umschwenken langsam zugetropft wurde. Die weitere Verarbeitung war verschieden und muß aus dem Original ersehen werden. Aus *Itaconsäure* wurde so außer etwas Essigsäure und Oxalsäure die schon von Morawski [4]) aus Chloritaconsäure erhaltene *Oxyparaconsäure*:



[1]) In einer Anmerkung teilt Fittig mit, daß im zerstreuten Licht (besonders in wässeriger Lösung) nach Versuchen von Breslauer eine gut kristallisierende, bei 147° schmelzende *gebromte Lactonsäure* entsteht, die von den beiden isomeren Säuren aus der Itasäure (Fittig und Leoni, JB. f. 1890, S. 1680) verschieden ist. — [2]) JB. f. 1890, S. 1682. — [3]) Ann. Chem. 305, 41—52. — [4]) JB. f. 1874, S. 614; J. pr. Chem. [2] 11, 430 ff.

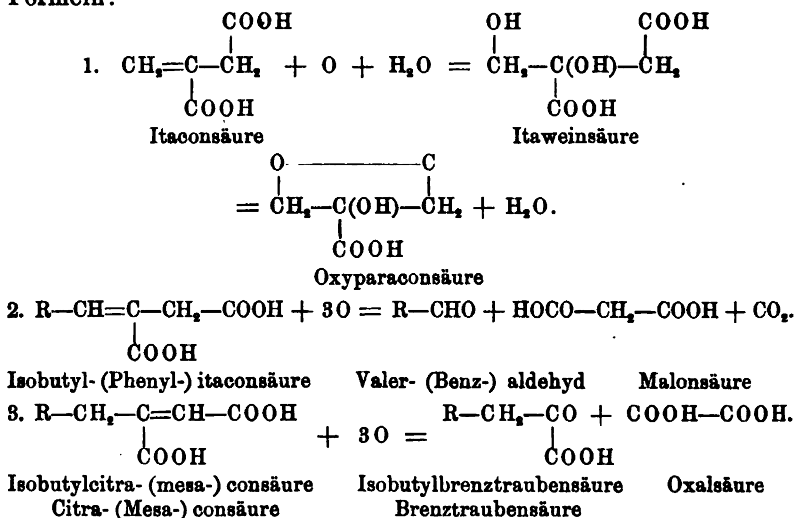
gewonnen, und zwar durch längeres Stehen im Vakuum im festen Zustande, während Morawski sie nur sirupös beobachtet hatte. Aus Aceton unter Zusatz von CCl_4 schied sie sich in blumenkohlartigen Kristallaggregaten ab, die bei 104° schmolzen. In Wasser, Aceton und Alkohol ist sie leicht löslich, sonst unlöslich[1]). Das *Calciumsalz*, $(C_5H_5O_5)_2Ca + 2H_2O$, hat die von Morawski angegebenen Eigenschaften. Das *Baryumsalz*, $(C_5H_5O_5)_2Ba$, mit dem Carbonat hergestellt, hinterbleibt als gummiartige, später spröde Masse, die sich in Wasser leicht löst. Das *Silbersalz* ist in Wasser äußerst leicht löslich und sehr lichtempfindlich. Das Calciumsalz scheidet beim Eindampfen seiner Lösung das Salz der zweibasischen *Itaweinsäure*, $C_5H_6O_6Ca + \frac{1}{2}H_2O$, aus, das ebenfalls von Morawski beschrieben ist. Der Versuch, freie Itaweinsäure durch längeres Kochen von Oxyparaconsäure mit Wasser zu erhalten, war erfolglos, die Oxysäure blieb unverändert. *Mesaconsäure* und *Citraconsäure* verhalten sich ganz anders, sie gaben außer etwas Essig- und Oxalsäure *Brenztraubensäure*. *Phenylitaconsäure*[2]) und *-aticonsäure* gaben, auf dieselbe Weise oxydiert, Benzaldehyd, *Malonsäure*, etwas Oxalsäure, Essigsäure(?) und geringe Mengen einer sirupösen, nicht näher untersuchten Säure. *S.*

XV. Friedrich Kaehlbrandt. Oxydation der Isobutylita-, -citra- und -mesaconsäure[3]). — Die Oxydation wurde ebenso ausgeführt, wie in der vorstehend besprochenen Arbeit. *Isobutylitaconsäure* gab als Produkte Valeraldehyd, Malonsäure und etwas Oxalsäure. Anders verhielten sich *Isobutylcitra-* und *-mesaconsäure*, welche dieselben Produkte gaben, nämlich außer Oxalsäure zwei mit Wasserdampf flüchtige Säuren, die mittels der Calciumsalze getrennt wurden: die des schwerer löslichen war eine Ketonsäure, $C_7H_{12}O_3$, die als *Isobutylbrenztraubensäure*, $(CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}COOH$, aufzufassen ist, die des leichter löslichen und in kleinerer Menge erhaltenen war *Isocapronsäure*, aus jener durch weitere Oxydation entstanden. Die Isobutylbrenztraubensäure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung als ein Öl, das im Vakuum zu einer hygroskopischen, kristallinischen, bei 22° schmelzenden Masse erstarrt, leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$,

---

[1]) Sie kann jedoch aus der sauren Lösung durch Äther extrahiert werden. — [2]) Die Darstellung desselben nach der Methode von Stobbe (JB. f. 1893, S. 760) aus Benzaldehyd und Bernsteinsäureester mit Natriumäthylat ergab nur 7 Proz. der theoretischen Menge, so daß sie nicht, wie Stobbe und Klöppel (JB. f. 1894, S. 1606) meinen, als eine Verkürzung des Fittigschen Verfahrens bezeichnet werden kann. — [3]) Ann. Chem. 305, 52—63.

CS_2, selbst Ligroin, weniger leicht in Wasser. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$, kristallisiert aus heiß gesättigter Lösung in feinen, seidenglänzenden Nädelchen mit $1 H_2O$, bei langsamem Verdunsten verdünnter Lösungen in harten Kristallwarzen mit $2 H_2O$. In kaltem Wasser ist es recht schwer löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_7H_{11}O_3)_2Ba + H_2O$, ist in Wasser, zumal heißem, leichter löslich als das Ca-Salz und kristallisiert schwieriger. Bei langsamem Verdunsten bildet es kristallinische Krusten. Das *Silbersalz*, $C_7H_{11}O_3Ag$, ist ein käsiger, wenig lichtbeständiger Niederschlag. Es läßt sich aus warmem Wasser, allerdings mit Verlust, umkristallisieren. In einer mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzten Lösung der Isobutylbrenztraubensäure bildet sich bald ein Niederschlag des *Phenylhydrazons*, $C_{13}H_{18}N_2O_2$. Dasselbe kristallisiert bei sehr langsamer Verdunstung seiner Lösung in Äther-Ligroin in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 105°. In Alkohol und warmem Benzol löst es sich leicht, schwer in kaltem Wasser; auf Zusatz von Soda löst es sich leicht und wird durch Salzsäure wieder gefällt. Die Erklärung für die in den letzten beiden Referaten besprochenen Oxydationsvorgänge gibt Fittig[1]) durch die Formeln:

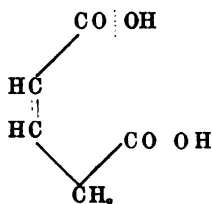


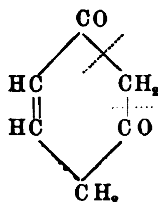
Da α-Ketonsäuren leicht weiter oxydiert werden, entstehen als sekundäre Produkte Isocapronsäure bezw. Essigsäure. *S.*

---

[1]) Einleitung: Ann. Chem. 304, 143 ff.

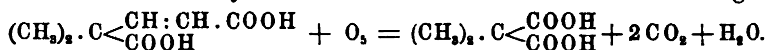
Ferdinand Henrich. Über den Glutaconsäureester. I.[1]). — Bei der Einwirkung von Jodäthyl und Ätzkali auf Phloroglucin fanden Herzig und Zeisel, daß hierbei Äthylgruppen in das Molekül des Phenols eintreten, aber nur zum kleineren Teil an den Sauerstoff, sondern vorzugsweise an den Kohlenstoff. Neben dem sekundären Hexaäthylphloroglucin entstand ein Tetraäthyl- und ein Pentaäthylphloroglucin. Die Entstehung solcher Äthylierungsprodukte läßt sich dadurch erklären, daß die sekundären Formen des Phloroglucins die Atomgruppierung $.CO.CH_2.CO.$ enthalten, dieselbe Gruppierung, welche die Ursache der bekannten Reaktionsfähigkeit des Acetessigesters und des Malonesters ist. Wie nun in jenen Körpern der Fettreihe die Wasserstoffatome der „entocarbonylen" Methylengruppe durch Äthylen ersetzbar sind, so sollte man auch dasselbe erwarten, wenn die Methylengruppe sich in einem Ringe befindet. Da im Molekül des sekundären Resorcins nur *ein* entocarbonyles Methylen enthalten ist, konnten Herzig und Zeisel auf Grund ihrer Erfahrungen beim Phloroglucin nur ein Diäthylresorcin erwarten. Statt dessen erhielten sie den Äther des sekundär-tertiären, dreifach äthylierten Resorcins. — Um dessen Bildung zu erklären, nehmen sie an, daß das exocarbonyle Methylen wenigstens in bezug auf ein Wasserstoffatom äthylierbar ist, äußern aber keine Vermutung über die Ursache der Ersetzbarkeit dieses Wasserstoffatoms. Diese Ursache ist nun darin zu finden, daß die Äthylengruppe $-CH:CH-$ eine ähnliche negative Natur besitzt wie die Carbonylgruppe und daß sie ebenso wie diese einer benachbarten Methylengruppe sauren Charakter verleihen kann. Zur Prüfung der Frage, ob in der exocarbonylen Atomgruppierung $-CH:CH.CH_2.CO-$ die Methylengruppe in ähnlicher Weise ersetzbar ist, wie in der entocarbonylen Gruppierung $-CO.CH_2.CO-$, diente als Untersuchungsmaterial die Glutaconsäure, $COOH.CH:CH.CH_2.COOH$, die dieselbe Atomgruppierung besitzt, wie das sekundäre Resorcin:





[1]) Wien. Akad. Ber. 108, 273—303; Monatsh. Chem. 20, 539—569; Ber. 32, 668—676; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1076.

Der Ester der Glutaconsäure zeigte nun bei der Methylierung, bei der Einwirkung von salpetriger Säure und Diazobenzolchlorid die für das Methylen des Malonesters und des Acetessigesters charakteristischen Reaktionen. Metallisches Natrium reagiert mit Glutaconsäureester unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung eines gelben, unbeständigen Natriumsalzes. Versetzt man den Ester mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkylat, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb. Aus dieser Lösung kann man mittels Äther die Natriumverbindung ebenfalls abscheiden. Eine Kupferverbindung konnte nicht erhalten werden. Daraus und aus der Tatsache, daß die Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumglutaconsäureester so stürmisch vor sich geht, daß es nicht gelang, den Monomethylglutaconsäureester zu isolieren, läßt sich schließen, daß der Glutaconsäureester in seinem chemischen Charakter dem Malonester näher kommt als dem Acetessigester. Man kann daraus folgern, daß die Gruppe $-CO.CH_3$ stärker negativ wirkt, als die Gruppe $-CH:CH.COOC_2H_5$. Daß aber bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natriumalkylat auf Glutaconsäureester wirklich die Methylengruppe methyliert wird, wurde durch Oxydation der Dimethylglutaconsäure festgestellt, bei welcher Dimethylmalonsäure entstand nach der Gleichung:



$$(CH_3)_2.C{<}{}^{CH:CH.COOH}_{COOH} + O_3 = (CH_3)_2.C{<}{}^{COOH}_{COOH} + 2CO_2 + H_2O.$$

Der Isonitroglutaconsäureester, $(C_2H_5)OOC.CH:CH.C:(NOH).COOC_2H_5$, wurde in derselben Weise aus der Natriumverbindung des Esters und salpetriger Säure erhalten wie Isonitrosomalonester. Diazoniumchlorid wirkt auf Natriumglutaconsäureester unter Bildung eines roten Öles ein, das bei der Verseifung Phenylazoglutaconsäure, $COOH.CH:CH.CH(N:N.C_6H_5).COOH$ oder $COOH.CH:CH.C(N.NH.C_6H_5).COOH$, liefert. Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure wird eine Carboxylgruppe dieser Säure esterifiziert. Auch mit Benzaldehyd und Natriumalkylat reagiert Glutaconsäureester heftig. Bei der Einwirkung eines Gemisches von Glutaconsäureester und Acetaldehyd auf Diäthylamin traten die Erscheinungen der Knoevenagelschen Kondensation auf. Danach kann kein Zweifel an der Ersetzbarkeit der Methylenwasserstoffe in der Atomgruppe $-CO.CH:CH.CH_2.CO-$ bestehen. Ob die der $-CH:CH-$-Gruppe benachbarte Carbonylgruppe die Wirkung der $-CH:CH-$-Gruppe durch „Fernwirkung“ in ähnlicher Weise verstärkt, wie z. B. die NO_2-Gruppe das Phenylradikal, läßt sich noch nicht sagen. Jedenfalls kann man aber nunmehr eine Anzahl Reaktionen beim Resorcin in ähnlicher

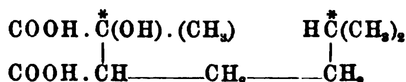
Weise erklären wie beim Phloroglucin. Allerdings scheint die Methylengruppe, die sich zwischen der ungesättigten und einer Carbonylgruppe befindet, nicht ganz so reaktionsfähig zu sein, wie die von zwei Carbonylgruppen umgebene Methylengruppe. Deswegen ist es wohl auch Herzig und Zeisel nicht gelungen, in Analogie mit dem sekundären Hexaäthylphloroglucin ein sekundäres Tetraäthylresorcin darzustellen. — *Glutaconsäurediäthylester*, aus der Säure durch Esterifizierung nach der Fischerschen Methode erhalten, Siedep. 236 bis 237° (716 mm), 143 bis 145° (36 bis 37 mm), $d_{4^0}^{20^0} = 1{,}0499$; $n_D = 1{,}44747$, Molekularrefraktion: $\frac{(n^2-1)m}{(n^2+2)d} = 47{,}27$. Farblose Flüssigkeit von angenehmem und zugleich scharfem, kratzendem Geruch, schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Solventien, höchst unbeständig gegen Permanganat. *Dimethylglutaconsäure*, weiße Kristallaggregate aus Toluol, Schmelzp. 126 bis 133° (unter eigentümlichen Erscheinungen), leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Toluol, Chloroform und Petroläther, liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dimethylmalonsäure. *Isonitrosoglutaconsäureester*, aus Natriumglutaconsäureester und salpetriger Säure, weiße Nadeln, aus Ligroin, Schmelzp. 81 bis 83°, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, ebenso in heißem Alkohol und Eisessig, wenig löslich in Ligroin. Stark saure Substanz, zersetzt Sodalösung und löst sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe, wirkt auf Fehlingsche Lösung stark reduzierend ein. *Phenylazoglutaconsäure*, $COOH.CH:CH.CH.(N:N.C_6H_5).COOH$ oder $COOH.CH:CH.C:(N.NH.C_6H_5).COOH$, gelbe, lanzettförmige Nädelchen aus Eisessig, zersetzen sich bei 162,5° unter Gasentwickelung, schwer löslich in Benzol und Chloroform, ebenso in Äther, unlöslich in Petroläther, löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol. *Phenylazoglutaconsäuremonoäthylester*, hellgelbe Nädelchen aus verdünntem Alkohol, zersetzt sich bei 152 bis 153°, leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Äther, schwer in Ligroin und Benzol; Zusatz von Bichromat-, Eisenchlorid- und Nitritlösungen erzeugt vorübergehende Blaufärbung. *Kn.*

H. v. Pechmann. Über ein Kondensationsprodukt der Glutaconsäure [1]). — Bei dem Versuch, Glutaconsäureester mit Ameisensäureester zu Oxymethylenglutaconsäureester zu kondensieren, wurde statt des letzteren ein *polymerer Glutaconsäureester* als

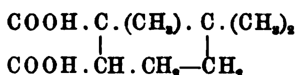
[1]) Ber. 32, 2301.

zähflüssiges, bei 224° (22 mm) siedendes Öl erhalten und durch dessen Verseifung eine schön kristallisierende Säure. *S.*

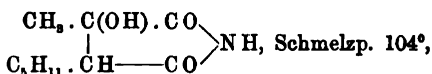
H. A. Auden, W. H. Perkin jun. und J. L. Rose. Versuche zur Synthese von Camphersäure [1]. — Die Versuche wurden begonnen mit der Absicht, eine Säure von der Formel



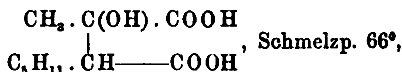
darzustellen und in der Hoffnung, daß es möglich wäre, an den mit einem Stern bezeichneten Punkten die Elemente des Wassers zu eliminieren und so zu einer Säure



zu gelangen, welche zuerst von Perkin als möglicher Ausdruck der Konstitution der Camphersäure angesehen wurde. Isoamylacetessigester wurde in Äther gelöst und bei niedriger Temperatur mit Cyankalium und Salzsäure behandelt, wodurch *α-Isoamyl-β,β-oxycyanbuttersäureester*, $CH_3.(CN)C(OH).CH(C_5H_{11}).COOAe$, in Form eines dicken Öles erhalten wurde, welches bei der Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure als hauptsächliches Reaktionsprodukt *Methyloxyisoamylsuccinimid*:



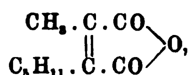
lieferte. Diese Substanz geht beim Kochen mit Alkohol zunächst in das entsprechende Amid über, welches, aus Wasser kristallisiert, bei 183° schmilzt und hierauf in *α,α-Methyloxy-α'-Isoamylbernsteinsäure*:



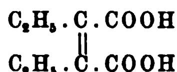
bildet ein Silbersalz, $C_{10}H_{16}O_5Ag_2$. Da diese Säure die durch die anfangs gegebene Formel ausgedrückte Konstitution besitzt, wurden nun Versuche gemacht, die Elemente des Wassers in solcher Form aus derselben auszuscheiden, daß eine gesättigte Säure von derselben Zusammensetzung wie Camphersäure entstand, jedoch mit negativem Erfolg. Wird die Säure der Destillation unterworfen, so wird zwar Wasser abgespalten und es entsteht ein bei 260°

[1]) Chem. Soc. J. 75, 909—921; Chem. News 80, 9—10.

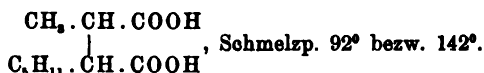
übergehendes Öl, welches sich bei sorgfältiger Untersuchung als *Methylisoamylmaleïnsäureanhydrid*:



erwies. Das Anhydrid ist in Alkali löslich, aber beim Ansäuern wird wieder das Anhydrid und nicht die Säure ausgeschieden, ein Verhalten, welches ganz genau mit dem der Xeronsäure:



übereinstimmt, die beim Freiwerden aus ihren Salzen in Form ihres Anhydrids erhalten wird. Die benzolische Lösung des Methylisoamylmaleïnsäureanhydrids gibt, mit Anilin versetzt, das Anilid $C_{16}H_{19}O_2N$, Schmelzp. 70°, aus Methylalkohol. Wird das Anhydrid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor reduziert, so entsteht ein Gemenge von *cis-* und *trans-Methylisoamylbernsteinsäure*,



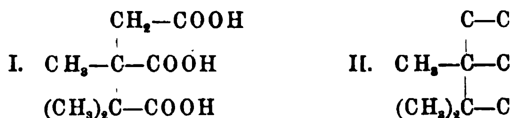
— Isoamylacetessigester wird leicht durch Natriumamalgam reduziert unter Bildung von *α-Isoamyl-β-oxybuttersäure*, $CH_3.CH(OH).CH(C_5H_{11}).COOAe$, dickes Öl, das bei der Destillation unter Wasserabspaltung und Bildung von *α-Isoamylcrotonsäure*, $CH_3.CH:C(C_5H_{11}).COOH$, Siedep. 240°, zerfällt. Daß in diesem Falle keine Ringbildung stattgefunden hat, läßt sich durch die Tatsache beweisen, daß die erhaltene Säure ungesättigt ist und bei der Oxydation Isobutylessigsäure, $C_5H_{11}.COOH$, liefert. — Wird Isoamylaceton, $C_5H_{11}.CH_2.CO.CH_3$, mit Blausäure behandelt und das Produkt hydrolysiert, so bildet sich eine geringe Menge *α-Oxy-β-isoamylbuttersäure*, $C_5H_{11}.CH_2.C(OH)(CH_3).COOH$, Schmelzp. 66°, welche mit der oben erwähnten Isoamyloxybuttersäure isomer ist. *Kn.*

William A. Noyes. Camphersäure. Sechste Abhandlung [1]). — Die benachbarte Xylylsäure, $C_6H_3(\overset{1,3}{CH_3})(\overset{2}{CO_2H})$ [2]), wird durch allmähliches Eintragen von 2 Tln. Natrium in ihre Lösung in 5 Tln. kochendem Amylalkohol (man setzt während der Reaktion noch mehr Amylalkohol hinzu, um die Bildung von Krusten zu

[1]) Amer. Chem. J. 22, 1—5. — [2]) JB. f. 1898, S. 1082.

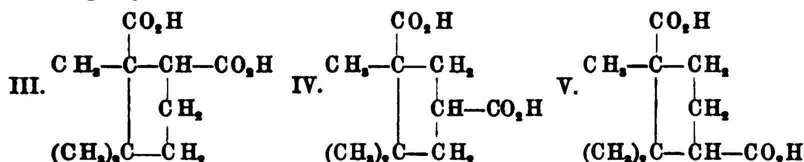
verhindern) zu *Hexahydroxylylsäure*, $C_6H_9(CH_3)_2(CO_2H)$, reduziert. Das Rohprodukt muß jedoch noch ein- oder zweimal ebenso behandelt werden. Es wird dann von stets vorhandenen, ungesättigten Säuren befreit, indem man es in einer mit Schwefelsäure angesäuerten und dann mit Soda alkalisierten Lösung mit Kaliumpermanganat bis zur Rötung versetzt. Durch Destillieren mit Wasserdampf wird die Hexahydroxylylsäure fest erhalten. Durch Kristallisieren aus Ligroin oder Benzol gereinigt, schmilzt sie bei 72° und siedet bei 250 bis 252°. Gleichzeitig mit ihr entsteht etwas Valeriansäure. *α-Bromhexahydroxylylsäure*, $C_6H_8(\overset{1,3}{C}H_3)_2\overset{2}{Br}(\overset{2}{C}O_2H)$, wird durch Behandlung der Hexahydrosäure mit Phosphorchlorid und Brom erhalten. Das hierbei zunächst entstehende Säurechlorid wird von Wasser und selbst von warmer, 10 proz. Natronlauge nicht zersetzt, dagegen leicht durch halbstündiges Erwärmen mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht wasserfreier Ameisensäure. Aus dieser kristallisiert die bromierte Säure in Blättchen vom Schmelzp. 150 bis 151°. Sie löst sich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung, wird aber beim Erwärmen damit unter Bildung von *Δ'-Tetrahydroxylylsäure*, $C_9H_{14}O_2$, zersetzt. Diese ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther, wenig in Ligroin, viel weniger als die Hexahydrosäure, aber löslicher als *v*-Xylylsäure, aus dem sie sich beim Erkalten in kompakten, bei 89 bis 90° schmelzenden Kristallen ausscheidet. Ihre Lösung in Natriumcarbonat entfärbt Kaliumpermanganat nur sehr langsam. Wie aus der Beschreibung der Eigenschaften hervorgeht, ist Tetrahydroxylylsäure vollkommen verschieden von cis-Campholytsäure (Isolauronolsäure), Hexahydroxylylsäure von Dihydro-cis-campholytsäure. Collies[1]) Camphersäureformel ist dadurch ausgeschlossen. *S.*

William A. Noyes. Camphersäure. Siebente Abhandlung[2]). — Durch die Synthese der inaktiven *Camphoronsäure*[3]) ist nachgewiesen, daß die Camphoronsäure Trimethyltricarballylsäure ist (I) und daß die Camphersäure und der Campher den Komplex II enthalten:

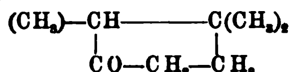


[1]) JB. f. 1892, S. 1619. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 256—266; Ber. 32, 2288—2292 und 2534. — [3]) Perkin und Thorpe, JB. f. 1897, S. 1309.

Die Camphersäureformeln von Perkin und Bouveault (III), Perkin, neuere Formel (IV) und Bredt (V) entsprechen dieser Bedingung.



Verfasser weist an bereits bekannten Beziehungen der Campheramidsäuren nach, daß nur die erste dieser Formeln (III) damit in Einklang steht. Sind diese Betrachtungen richtig, so muß das vom Verfasser und Harris [1]) dargestellte Keton $C_8H_{14}O$ ein 2, 3, 3-Trimethylcyklopentanon,

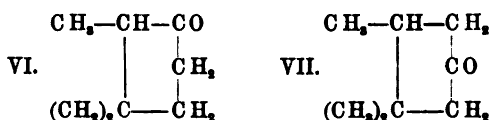


sein. Um dies zu prüfen, wurde die Synthese dieses Ketons versucht. γ-Bromisocapronsäureester, $(CH_3)_2CBr.CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$, aus Isocaprolacton, Alkohol und Bromwasserstoffsäure dargestellt, kondensiert sich mit Natriumcyanessigsäureester beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung größtenteils zu Δ'-Methyl-(2)-penten-(5)-säure, $CH_2{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2-CO_2C_2H_5$, es werden aber auch etwa 10 Proz. *Dimethylcyancarboxäthylcyklopentanon*, $C_5H_4O(CH_3)_2(CN)CO_2C_2H_5$, gebildet. Durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 150 bis 160° wird die Cyangruppe verseift und eliminiert. Da über die Konstitutionsformel noch Zweifel bestehen, sollen die Versuche fortgesetzt werden. Durch Anwendung von Acetessigester oder Methylmalonester an Stelle von Cyanessigester werden Öle erhalten (etwa 10 Proz. des Bromesters), die unter 30 mm Druck bei 180 bis 190° bezw. 195 bis 210° sieden und aus denen ebenfalls das gesuchte Keton gewonnen werden soll. Claisen und Manasse [2]) haben Isonitrosocampher in α-Campheramidsäure übergeführt, der Verfasser [3]) die letztere in Aminolauronsäure. Folglich entspricht das Carbonyl des Camphers dem Carboxyl der Aminolauronsäure. Da nun letztere nach dem Verfasser [4]) eine tertiäre Säure ist, während Dihydroaminocampholytsäure eine sekundäre, so gelangt man für den Campher zu der Formel von Bouveault [5]). — *α-Hydroxyldihydrociscampholytische*

---

[1]) Amer. Chem. J. 18, 694; 20, 789; JB. f. 1896, S. 198; f. 1897, S. 1268. — [2]) JB. f. 1893, S. 1587. — [3]) Amer. Chem. J. 17, 425. — [4]) Daselbst 18, 686. — [5]) JB. f. 1897, S. 2233.

Säure, $C_8H_{14}(OH)COOH$ (mit J. W. Shephert). Ciscampholytische Säure (Isolauronolsäure), nach Blanc[1]) dargestellt, wurde durch Natrium in amylalkoholischer Lösung zur Dihydrosäure reduziert, diese durch Behandlung mit Brom und Phosphorchlorid in das Chlorid der α-gebromten Säure verwandelt und letzeres nach Abdestillieren des Phosphoroxychlorids in absoluten Alkohol gegossen. Wird der so erhaltene Äthylester der α-bromdihydrociscampholytischen Säure einige Tage mit Barytwasser bei 30 bis 40° geschüttelt und die filtrierte Lösung angesäuert, so fällt die zurückgebildete ciscampholytische Säure aus, aber etwa 10 Proz. Hydroxysäure bleiben in Lösung und werden dem Filtrat durch Äther entzogen. Dieselbe kristallisiert aus Ligroin oder Benzol in Nadeln vom Schmelzp. 112°, löst sich schwer in Wasser und Ligroin, etwas leichter in Benzol. Wird die Hydroxysäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen ein *Keton*, $C_8H_{14}O$, über von pfefferminzartigem Geruch, der Dichte $D_{4^0}^{20^0} = 0{,}8911$ und dem Siedep. 167 bis 169°. Das daraus dargestellte *Oxim*, $C_8H_{14}NOH$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 104° und vom Geruch des Campheroxims. Je nach der Annahme der obigen Camphersäureformel III oder IV müßte dies Keton die Formel VI oder VII haben.

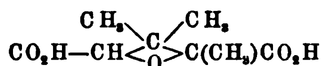


Nach der ersteren sollte es sich mit nur 1 Mol. Benzaldehyd kondensieren lassen, nach der zweiten mit 2 Mol. Der Versuch entschied für die erste Alternative. Das mittels etwas Natronlauge erhaltene Kondensationsprodukt, $C_8H_{12}O{=}CHC_6H_5$, kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 74°, schwer löslich in Alkohol, kaum in Wasser. Hiernach ist die neuere Camphersäureformel Perkins ausgeschlossen. *S.*

L. Balbiano. Über die Konstitution der Camphersäure[2]). — Der Verfasser hatte sich auf Grund der von ihm aufgefundenen Bildung der Säure $C_8H_{12}O_5$ bei der Oxydation der *Camphersäure* durch Kaliumpermanganat und der Konstitution jener Säure für die Camphersäureformel von Bredt ausgesprochen. Seitdem haben

[1]) Vergl. diesen JB., S. 1071. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 232—239; Ber. 32, 1017—1023.

Bouveault und Perkin andere Formeln für die Camphersäure aufgestellt. Verfasser hat deshalb seine Untersuchungen wieder aufgenommen und zunächst seine frühere Angabe der Bildung annähernd gleicher Moleküle $C_8H_{12}O_5$ und Oxalsäure bestätigt. (Oxalsäure war bisher von keinem der beteiligten Forscher aufgefunden.) Während früher 314 g Camphersäure (nach Abzug der unangegriffen gebliebenen), 78 g $C_8H_{12}O_5$ und 39 g Oxalsäure ergeben hatten, erhielt er nun aus 30 g Camphersäure 3,627 bezw. 2,24 g der entsprechenden Calciumsalze. Die gleichzeitige Bildung dieser beiden Säuren kann wohl durch die Formeln von Bredt und von Bouveault, aber nicht durch die von Perkin erklärt werden. Bouveault hat zu dieser Erklärung die intermediäre Bildung von α,β,β-Trimethylglutarsäure angenommen. Verfasser fand, daß α,β,β-Trimethylglutarsäure von alkalischer Permanganatlösung weder bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb dreier Monate, noch bei darauf folgendem fünfstündigem Erwärmen auf voll kochendem Wasserbade merklich angegriffen wird und schließt daraus, daß Bouveaults Annahme unhaltbar ist. Verfasser hatte ferner zur Erklärung der optischen Inaktivität der Säure $C_8H_{12}O_5$, der er die Konstitution



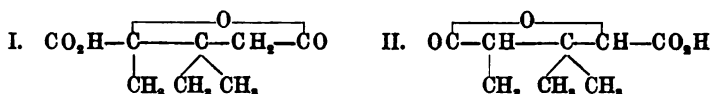
zuschreibt, angenommen, daß sie racemisch sei. Es ist ihm nun gelungen, hierfür den Beweis durch Spaltung mittels des Chininsalzes zu erbringen. Aus der wässerig-alkoholischen Lösung scheidet sich zuerst das Salz der rechtsdrehenden Säure in Gruppen kleiner Prismen aus, die, durch achtmaliges Umkristallisieren gereinigt, bei 205 bis 206° unter Zersetzung schmolzen. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 119° und hatte in 13,12 proz. wässeriger Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +5° 48'$. Die aus den Mutterlaugen erhaltene und durch das Calciumsalz gereinigte Säure schmolz bei 117 bis 119° und besaß in 11,93 proz. Lösung die Drehung $[\alpha]_D = -3,35°$, enthielt also wohl noch etwas rechtsdrehende Säure. *S.*

L. Balbiano. Über die Produkte der Oxydation der Camphersäure [1]). — Von den beiden möglichen Formeln der Lactonsäure, welche gleichzeitig mit α,β,β-Trimethylglutarsäure bei der Reduktion der Säure $C_8H_{12}O_5$ entsteht, entscheidet sich der Verfasser für die zweite und für den Namen *3-Dimethyl-4-methyl-*

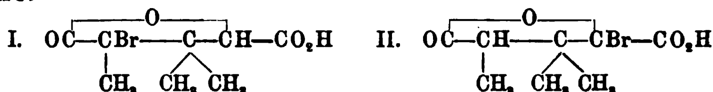
---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 422—427.

pentan-(2,5)-lactonsäure (Acido-3-dimetil-4-metilpentan-(2,5)-olidocio) auf Grund des folgenden Verhaltens.



1. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 140 bis 150° wird sie zu *α,β,β-Trimethylglutarsäure* vom Schmelzp. 88 bis 89° reduziert. Das *Calciumsalz*, $C_8H_{12}O_4Ca + 2^1/_2 H_2O$, ist in warmem Wasser fast unlöslich. 2. Erhitzt man die Lactonsäure (10 g) mit Brom (3,2 ccm) in geschlossenem Rohr vier Stunden auf 120° und nach der Druckentlastung noch sechs Stunden auf 150 bis 160°, so wird die *Bromlactonsäure*, $C_8H_{11}BrO_4$, erhalten. Dieselbe kristallisiert aus Benzol in Gruppen kleiner, weißer Prismen, die bei 120° zusammensintern und bei 142 bis 145° schmelzen. Sie zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und beim Erwärmen mit Alkalien oder Baryt in Oxalsäure und eine sehr flüchtige, in glasglänzenden Blättchen kristallisierende Säure, $C_{12}H_{22}O_4$ oder $C_{12}H_{20}O_4$, vom Schmelzp. 67 bis 69°. Von den beiden möglichen Formeln der Bromlactonsäure:



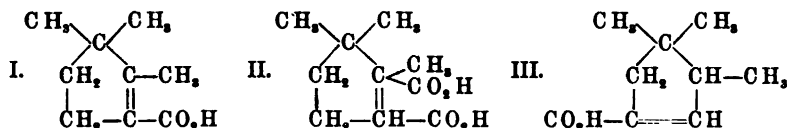
ist die zweite anzunehmen, weil die erste zu einem Dilacton führen würde. Dasselbe würde der Fall sein bei dem Bromderivat einer nach obiger Formel I zusammengesetzten Lactonsäure. 3. Wird *α,β,β*-Trimethylglutarsäureanhydrid (10 g) mit Brom (3,5 ccm) zwei Stunden im geschlossenen Rohr im Wasserbade erwärmt, so entsteht *Monobromtrimethylglutarsäureanhydrid*,

$C_8H_{11}BrO_3 = \overline{CO-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CHBr-CO}$ (Ringschluss über O), das beim Öffnen des Rohres erstarrt und aus seiner Lösung in Benzol durch allmählichen Zusatz von Petroläther in weißen, weichen Nädelchen abgeschieden wird; sie sintern bei 178° und schmelzen bei 186 bis 188°. Durch Kochen desselben mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler wird eine ölige, größtenteils bei 200 bis 205° (54 mm) siedende Flüssigkeit erhalten, die nach der Brombestimmung aus dem *Diäthylester* der Monobromtrimethylglutarsäure mit einer gewissen Beimischung des Lactonsäureesters besteht. Außerdem bildet sich bei dieser Reaktion die obige *Lactonsäure*, die dem rohen Ester durch Schütteln der ätherischen Lösung

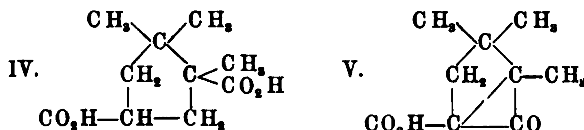
mit Sodalösung entzogen wird. Sie wurde durch das *Calciumsalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$, kleine, in Wasser lösliche Nadeln, und das *Bleisalz*, $(C_8H_{11}O_4)_2Pb + 2H_2O$, identifiziert. Letzteres scheidet sich aus dem Gemisch der warmen, konzentrierten Lösungen des Calciumsalzes und Bleinitrat beim Erkalten in glänzenden, prismatischen, in Wasser löslichen Nadeln aus. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 130 bis 136°, das entwässerte bei 168 bis 174°. *S.*

L. Balbiano. Analytische Untersuchungen über die Camphersäure [1]). — In dieser umfangreichen Abhandlung hat der Verfasser seine bisherigen Untersuchungen [2]) über die *Camphersäure* ausführlich dargelegt. Es muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *S.*

G. Blanc. Über die Konstitution der Camphersäure [3]). — Der Verfasser verteidigt seine Formel der *Isolauronolsäure* (I), die mit Bouveaults Camphersäureformel (II) in vollem Einklang steht, gegen die von Perkin jun. [4]) aufgestellten Formeln für Isolauronolsäure (III) und Camphersäure (IV).



Perkin stützt seine Annahme hauptsächlich auf seine Untersuchung der aus der Isolauronolsäure durch Kaliumpermanganat in der Kälte entstehenden, von Königs und Meyer [5]) entdeckten *Isolauronsäure*, der er die Formel V zuschreibt, weil sie bei der Oxydation mit Chromsäure Dimethylbernsteinsäure und Dimethylhexanonsäure gibt, durch Natriumamalgam aber in eine *Dihydroisolauronsäure* übergeführt wird, eine Alkoholsäure, die sich nicht in ein Lacton verwandeln läßt.

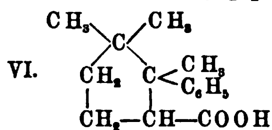


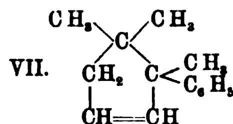
Blanc hat daher seine Untersuchung der Isolauronolsäure wiederholt und die Isolauronsäure einem genaueren Studium unterzogen.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 490—592. — [2]) Vergl. die vorangehenden Artikel und JB. f. 1897, S. 1287 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 830—854; vergl. JB. f. 1898, S. 1013, 1080. — [4]) Chem. Soc. J. 73, 796; JB. f. 1898, S. 2056. — [5]) JB. f. 1894, S. 1041.

I. Perkin hat die Isolauronolsäure optisch-aktiv gefunden. Blanc stellte fest, daß die sehr geringe Aktivität seiner Säure bei fortgesetzter Reinigung durch Kristallisieren aus verdünntem Alkohol verschwand. Er erhielt ferner, als er das Anhydrid der racemischen Camphersäure in Chloroformlösung mit Aluminiumchlorid behandelte, Isolauronolsäure von gleicher Löslichkeit und gleichem Schmelzpunkt wie die gewöhnliche (aus d-Camphersäure). Beide können aus absolutem Alkohol in drei verschiedenen Formen kristallisieren, die sich ineinander überführen lassen: 1. verlängerten Oktaëdern des rhombischen Systems, 2. klinorhombischen, (scheinbar hexagonalen) Prismen, 3. großen, dünnen Blättern, die nach ihrem optischen Verhalten ebenfalls klinorhombisch sind. Die Isolauronolsäure ist also dimorph. Alle Formen haben denselben Schmelzpunkt (135°). Die Isolauronolsäure ist auch nicht racemisch, da sie sich durch Cinchonin nicht spalten läßt, sie ist also inaktiv durch ihre Konstitution und enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Auch ihr Äthylester [Siedep. 214° (760 mm), D_{15}^{15} = 0,9551] ist, sorgfältig gereinigt, optisch inaktiv. Die *Phenyldihydroisolauronolsäure*[1]), durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Camphersäureanhydrid und (sehr reines) Benzol erhalten, ist auch nach sehr häufiger Kristallisation aus einer Mischung von Alkohol und Petroläther optisch aktiv, $\alpha_D^{20^\circ} = +6^\circ 56'$, in 5 proz. alkoholischer Lösung. Ihre Formel[2]) (VI) enthält dementsprechend asymmetrische Kohlenstoffatome. Ebenso ihre Ester. Der *Methylester*[1]), $C_{14}H_{19}CO.OCH_3$, bildet schöne, klinorhombische Prismen vom Schmelzp. 93 bis 94° und hat in 3 proz. Lösung die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{24^\circ} = +11^\circ 53'$. Der *Isobutylester*, $C_{14}H_{19}CO.OC_4H_9$, bildet schöne, bei 71 bis 72° schmelzende Nadeln von der Drehung $[\alpha]_D^{23^\circ} = -1^\circ 30'$ (in 1,5 proz. Lösung).

VI. 

VII. 

Die daraus regenerierte Säure besaß die Drehung $\alpha_D^{24^\circ} = +6^\circ 41'$ (3,3 proz. Lösung) und schmolz bei 142 bis 143°, war also unverändert. Das *Chlorid* der Säure, $C_{14}H_{19}COCl$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieselbe erhalten, bildet gegen 60° schmelzende, in indifferenten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln,

---

[1]) Burker, Bull. soc. chim. [3] 13, 901; JB. f. 1895, S. 1208 u. 2072. — [2]) Blanc, JB. f. 1898, S. 1081.

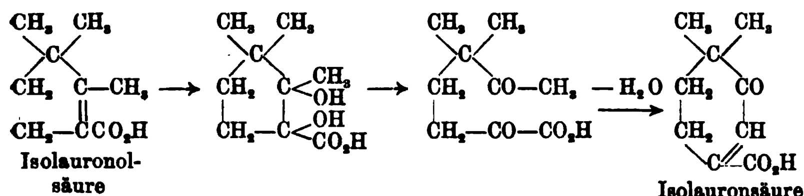
zerfällt bei der Destillation in Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und einen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{18}$, vom Siedep. 195 bis 200° (40 mm), dem die Formel VII zuerteilt wird. Er besitzt den Geruch der Naphtalinhydrüre und verhält sich gegen Brom wie eine ungesättigte Verbindung. II. Oxydation der *Isolauronolsäure mit Kaliumpermanganat.* Wird die Oxydation der Vorschrift gemäß unter guter Kühlung ausgeführt, so wird als Hauptprodukt *Isolauronsäure* (Schmelzp. 133 bis 134°) erhalten; daneben viel kleinere Mengen von *Dimethylhexanonsäure*, $CH_3-CO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-COOH$ (Schmelzp. 48 bis 49°), unsymmetrische *Dimethylbernsteinsäure* und Oxalsäure. Die beiden ersteren wurden durch ihr *Semicarbazon* charakterisiert; das der *Isolauronsäure* schmilzt bei 248 bis 249° unter Zersetzung, ist auch in kochendem Alkohol schwer löslich, in Wasser unlöslich; es wird durch Salzsäure schwer zersetzt. Das *Semicarbazon* der *Dimethylhexanonsäure* schmilzt bei 186° unter Zersetzung, ist in Wasser und kochendem Alkohol löslich; durch Salzsäure wird es leicht zersetzt. Die Dimethylbernsteinsäure [1]) schmolz bei 140 bis 142°, ihr *Anilid* bei 187 bis 188°; das *Anhydrid* siedete bei 220 bis 225°. Oxydiert man Isolauronolsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so wird fast dreimal soviel Kaliumpermanganat verbraucht, es wird nur sehr wenig Isolauronsäure und Dimethylhexanonsäure, hauptsächlich Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure erhalten. Dem entsprechend entstehen bei der Oxydation von Isolauronsäure mit Kaliumpermanganat bei 15 bis 20° fast nur Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure, keine Spur Dimethylhexanonsäure. Letztere konnte auch nicht mit Sicherheit bei der Oxydation von Isolauronsäure mit Chromsäuremischung nach Perkin gewonnen werden, wobei hauptsächlich Dimethylbernsteinsäure entsteht. Zur Trennung von Isolauronsäure und Dimethylhexanonsäure können statt des Semicarbazons auch die *Oxime* dienen. Das *Oxim der Isolauronsäure* schmilzt nach zweimaligem Kristallisieren aus Alkohol bei 230° (222° Perkin), das leichter lösliche *Oxim der Dimethylhexanonsäure* bei 97°. III. *Die Konstitution der Isolauronsäure.* Isolauronsäure liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam fast

[1]) Verf. widerspricht der Behauptung von Bone, dieser JB., S. 1010 f., daß bei der Kondensation von Natriummalonsäureester mit Bromisobuttersäureester viel mehr α-Methylglutarsäure als $\alpha\alpha$-Dimethylbernsteinsäure erhalten werde. Bewirkt man die Trennung durch fraktionierte Destillation der Anhydride unter vermindertem Druck, so erhält man etwa viermal so viel Dimethylbernsteinsäure als *α-Methylglutarsäure.* Das *Anhydrid* der letzteren siedet bei 160° (22 mm) und schmilzt bei 38 bis 40°.

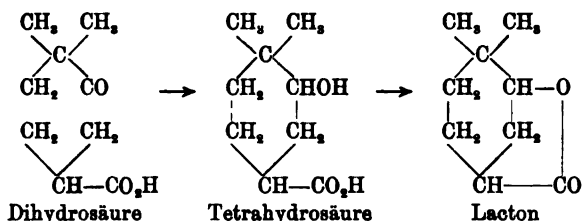
quantitativ *Dihydroisolauronsäure*, $C_9H_{14}O_3$. Sie kristallisiert aus Wasser oder aus Ätherligroin in schönen Prismen vom Schmelzp. 89°, löst sich sehr leicht in Alkohol und Äther. Ihre Lösung in kohlensaurem Natrium entfärbt Permanganat in der Kälte nicht, während Isolauronsäure dies sogleich tut. Schon hierdurch erscheint letztere als ungesättigte Säure. Die Dihydroisolauronsäure ist keine Alkoholsäure, denn Acetylchlorid ist ohne Einwirkung darauf, sondern wie Isolauronsäure eine Ketonsäure. Ihr *Oxim*, $C_9H_{15}NO_3$, kristallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in schönen, farblosen Kristallen, die bei 210° unter Zersetzung schmelzen; es wird von Salzsäure etwas schwer zersetzt. Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{19}N_3O_3$, wird aus kochendem Alkohol in kleinen Kristallen erhalten, die bei 229° unter Zersetzung schmelzen, sich sehr wenig in Wasser, wenig in den organischen Solventien lösen. Die Dihydroisolauronsäure kann keine β-Ketonsäure sein, weil sie, selbst bei gewöhnlichem Druck, unzersetzt destilliert, sie ist vielmehr eine γ-Ketonsäure, da sie durch Eintragen von Natrium in ihre siedende alkoholische Lösung in eine γ-Oxysäure, die *Tetrahydroisolauronsäure*, $C_9H_{16}O_3$, übergeführt wird, die leicht ein *Lacton* $C_9H_{14}O_2$ gibt. Letzteres, das *Isolauronolid*, wird direkt als Produkt der Darstellung in ziemlich großen, harten Kristallen vom Schmelzp. 53 bis 54° erhalten, die schwach campherartig riechen, sich kaum in Wasser, leicht in den organischen Medien lösen. Um daraus die freie *Oxysäure* darzustellen, löst man es nebst einer Spur Phtaleïn in der gerade erforderlichen Menge von heißem Barytwasser, kühlt auf 0° ab und setzt die berechnete Menge sehr verdünnter Salzsäure von 0° zu (nebst einem Tropfen Helianthin). Die Oxysäure fällt sogleich aus und wird mit Äther ausgezogen, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Man reinigt die Säure durch Kristallisieren aus reinem oder mit Petroläther gemischtem Benzol. Sie bildet kleine, farblose Prismen vom Schmelzp. 142 bis 143°, die sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol, kaum in Petroläther lösen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Lacton zurückerhalten. Die Säure kann auch bei geeignetem Verfahren direkt aus dem Reduktionsprodukt der Dihydroisolauronsäure erhalten werden, ebenso sie, wie ihr Lacton direkt aus der Isolauronsäure durch Reduktion mit Natrium. Beide sind ohne Zweifel identisch mit dem Lacton vom Schmelzp. 49 bis 50° und der Säure vom Schmelzp. 143°, die Carl Meyer[1]) angeblich schon durch Einwirkung von

[1]) Inaug.-Dissertation, München 1895.

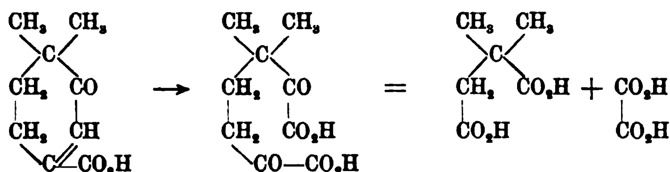
Natriumamalgam auf Isolauronsäure erhalten hat. Die Bildung der Isolauronsäure durch Oxydation der Isolauronolsäure und ihre Konstitution erklärt Verfasser durch folgende Formeln:



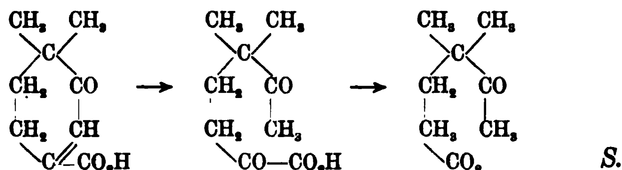
indem die letzte Verwandlung sich gemäß den Untersuchungen von Hagemann[1]) und Knoevenagel[2]) vollziehen muß. Für die Reduktion der Isolauronsäure hat man:



Die Oxydation der Isolauronsäure zu Dimethylbernsteinsäure und Oxalsäure findet ihre Erklärung in den Formeln



während die Bildung von Dimethylhexanonsäure bei der Einwirkung der Chromsäuremischung auf Isolauronsäure auf die vorhergehende Rückverwandlung der letzteren in obige δ-Ketonsäure zurückgeführt wird:



S.

[1]) JB. f. 1893, S. 734. — [2]) JB. f. 1893, S. 1473.

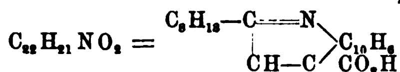
G. Blanc. Über die Konstitutionsformel der Camphersäure von Perkin[1]). — Im Anschluß an die vorangehende Abhandlung legt der Verfasser dar, daß eine Reihe von Tatsachen durch die Perkinsche *Camphersäureformel* nicht erklärt werden könne, wie die Bildung von Balbianos Säure $C_8H_{12}O_5$ neben Oxalsäure bei der Oxydation der Camphersäure mit Permanganat, die Bildung von Isolauronolsäure aus β-Campheraminsäure und aus Camphersäureanhydrid und Aluminiumchlorid, die von Dimethylglutarsäure und Dimethylhexanonsäure durch Oxydation von Isolauronolsäure. Nach Perkins Formeln der Lauronolsäure und Isolauronolsäure müßten die ganz verschiedenen Kohlenwasserstoffe Laurolen und Isolaurolen identisch sein. Weitere Beispiele werden aus der Campholen- und β-Campholenreihe angeführt. *S.*

G. Blanc. Untersuchung der Isolauronolsäure. Konstitution der Camphersäure, des Camphers und seiner Derivate[2]). — Verfasser legt in dieser umfangreichen Abhandlung seine[3]) Untersuchungen über den in der Überschrift genannten Gegenstand im Zusammenhange dar. In der *Einleitung* (S. 181 bis 202) bespricht er den gegenwärtigen Stand der Ansichten über die Konstitution des Camphers und besonders der *Camphersäure*, von der die Formeln von Bredt, Tiemann und Bouveault speziell in Betracht gezogen werden. Es wird gezeigt, daß die letztere Formel den beobachteten Tatsachen am vollkommensten entspricht. Der *I. Teil* (S. 202 bis 252) enthält die Darstellung und Beschreibung der Isolauronolsäure aus Camphersäureanhydrid und Aluminiumchlorid. Ersteres wird in Quantitäten von nicht über 25 g (Verfasser operierte gleichzeitig mit 40 solchen Portionen) in 100 g Chloroform gelöst und auf einmal mit je 25 g staubfreiem Aluminiumchlorid unter einem gutziehenden Rauchfang versetzt. Es tritt sofort eine lebhafte Reaktion unter schwacher Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure und Kohlenoxyd ein. Nach 10 bis 15 Minuten ist fast alles Aluminiumchlorid gelöst und hat die Gasentwickelung fast aufgehört; dann tritt plötzlich ein neues Aufbrausen unter Sinken der Temperatur ein (bis zu 0°), nach dessen Aufhören die Reaktion beendet ist. Man erwärmt dann noch einige Augenblicke auf dem Wasserbade und gießt den Inhalt des Gefäßes langsam und unter lebhaftem Rühren in kaltes

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 854—863. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **18**, 181—288. — [3]) Vergl. die vorangehenden Artikel und JB. f. 1897, S. 1221 und 1222; JB. f. 1898, S. 1013, 1080; Bull. soc. chim. [3] **19**, 277, 285, 350, 533, 699.

Wasser (30 Liter auf 1 kg Camphersäureanhydrid). Nach Beendigung der heftigen Reaktion (Zersetzung der nach der Gleichung $C_{10}H_{14}O_3 + AlCl_3 = ClH + CO + C_9H_{18}O_2-AlCl_2$ enstandenen Aluminiumverbindung durch das Wasser: $C_9H_{18}O_2-AlCl_2 + H_2O = C_9H_{14}O_2 + AlCl_2OH$) fügt man soviel Natronlauge zu, daß die Tonerde gelöst wird, hebt das aufschwimmende Chloroform ab und säuert stark mit Schwefelsäure an. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen, nochmals in wenig Natronlauge gelöst und durch Schwefelsäure gefällt, dann aus kochendem 60 grädigen Alkohol kristallisiert. Die Ausbeute an kristallisierter Säure beträgt 40 Proz. des Camphersäureanhydrids. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten ein noch nicht näher untersuchtes Öl (15 Proz.). *Isolauronolsäure* kristallisiert aus absolutem Alkohol in klinorhombischen Prismen vom Schmelzp. 132 bis 133°. Sie siedet unzersetzt bei 247 bis 249° und riecht, gegen 100° erhitzt, campherartig. Sie löst sich leicht in Schwefelsäure, Wasser scheidet sie daraus unverändert ab. Sie löst sich in 5900 Tln. Wasser von 15°, leicht in den organischen Lösungsmitteln; 100 ccm der bei 15° gesättigten absolut-alkoholischen Lösung enthalten 21 g. In den wässerigen Lösungen ihrer Alkalisalze ist sie reichlich löslich; sie wird durch Kohlensäure nicht gefällt. Die Isolauronolsäure addiert 2 At. Brom; der *Äthylester* der gebromten Säure siedet gegen 140° (25 mm). *Isolauronolaldehyd*, $C_8H_{13}.CHO$, ist schon beschrieben [1]); sein *Semicarbazon*, $C_8H_{13}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in feinen Nadeln, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen und durch verdünnte Salzsäure leicht zersetzt werden; es ist in Wasser und Petroläther unlöslich. Durch Vermischen wässeriger Lösungen des Aldehyds und von Semioxamid (bei 30° gesättigt) wird das *Semioxamazon*, $C_8H_{13}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}COOC_2H_5$, als voluminöser Niederschlag erhalten, der sich in organischen Lösungsmitteln sehr wenig löst und gegen 235° unter Zersetzung schmilzt. Durch längeres Erwärmen des Aldehyds (0,7 g) mit Pyrotraubensäure (0,5 g) und β-Naphtylamin (0,6 g) in absolutem Alkohol (30 g) auf dem Wasserbade wurde eine Cinchoninsäure,



erhalten, die aus einer Mischung von Alkohol und rauchender Salzsäure in kleinen, gelben, bei 257° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Die Spaltung der Isolauronolsäure in Kohlensäure

[1]) JB. f. 1897, S. 1222.

und einen Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, den Verfasser nun *Isolaurolen* nennt, wurde schon besprochen [1]). Durch Digerieren einer Lösung von Isolauronolsäure in konzentrierter Schwefelsäure bei 80°, bis sie sich in Wasser klar löst, wird *Sulfocamphylsäure*, $C_8H_{12}(SO_3H)(COOH)$, erhalten. Ihre Identität wurde durch die Untersuchung des *Silbersalzes*, $C_9H_{13}SO_6Ag + H_2O$, des *Bleisalzes*, $(C_9H_{18}SO_6)_2Pb + 4H_2O$, des *Baryumsalzes*, $C_9H_{12}SO_5Ba$, und des *Methylesters*. $C_9H_{12}SO_5(CH_3)_2$ [2]), festgestellt. *Salze der Isolauronolsäure.* Das *Ammoniumsalz*, $C_9H_{13}O_2NH_4$, kann nur durch Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung der Säure in wasserfreiem Äther erhalten werden. Weißes, an trockener Luft beständiges Kristallpulver. *Natriumsalz*, $C_9H_{13}O_2Na + 2H_2O$, kleine, perlmutterglänzende Blättchen. *Strontiumsalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Sr + 2^1/_2H_2O$, kleine, auch in warmem Wasser schwer lösliche Nadeln. *Magnesiumsalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Mg + 2H_2O$, glimmerartige, glänzende Tafeln, in Wasser schwer löslich. Das *Ferrisalz*, $(C_9H_{13}O_2)_3Fe$, durch Fällung erhalten, ist ein rotes Pulver, das sich in Äther mit tiefroter Farbe löst. Das *Nickelsalz* wird durch Fällung aus heißer, konzentrierter Lösung erhalten, mit kochendem Wasser gewaschen, und dann in eiskaltem Wasser gelöst, aus dem es beim Verdunsten in schönen hexagonalen Tafeln, $(C_9H_{13}O_2)_2Ni + 5H_2O$, kristallisiert. In Äther löslich. Das *Kobaltsalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Co + 5H_2O$, wie das vorige erhalten, bildet rosafarbene Drusen, in Äther leicht löslich. Das *Mangansalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Mn$, wird auf dieselbe Art als undeutlich kristallisierte, in Äther lösliche Masse erhalten. *Zinksalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Zn$, weißes, in Wasser und Alkohol fast unlösliches Pulver; die ätherische Lösung hinterläßt es in feinen Nadeln. *Cadmiumsalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Cd$, in Wasser und Alkohol kaum, in Äther und Chloroform leicht löslich. Kristallisiert aus Ätheralkohol in schönen, durchsichtigen Prismen. *Kupfersalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$, grünlichblaues, in Wasser kaum, in Äther und Chloroform ziemlich lösliches Pulver; kristallisiert aus letzterem in bläulichen Nadeln. *Silbersalz*, $C_9H_{13}O_2Ag$, am Licht schnell schwarz werdendes Pulver. Die *Ester* der Isolauronolsäure wurden entweder erhalten durch Einwirkung des Isolauronylchlorids auf die betreffenden Alkohole oder durch Erhitzen der mit Salzsäure gesättigten Lösung der Säure in den Alkoholen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, 120°, 130°, 140° für bezw. den *Methyl-*, *Äthyl-*, *n-Propyl-* und *Isobutylester.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 19, 700; JB. f. 1898, S. 1013 u. 1080. — [2]) JB. f. 1894, S. 1041.

	Methyl	Äthyl	n-Propyl	Isobutyl	Amyl
Siedep. (760 mm) .	203—204°	214°	232—233°	241—243°	260°
D^{15^0}	0,9874	0,9613	0,9665	0,9441	0,9378

Der Methylester riecht stark campherartig, der Äthylester nach Lohe, die anderen nur schwach. Der *Phenolester*, $C_9H_{13}O_2C_6H_5$, durch Einwirkung von Phenol auf das Chlorid der Säure erhalten, bildet kleine Nadeln vom Schmelzp. 24,5 und Siedep. 300°. *α*- und *β-Naphtolester*, analog dargestellt, schmelzen beide bei 82° und bilden große Nadeln. *Isolauronylchlorid*, aus der Säure durch Phosphorpentachlorid dargestellt, hat $D_{15^0} = 1{,}0631$ und siedet bei 103° (20 mm), unter Atmosphärendruck bei 212 bis 214° unter geringer Zersetzung. Über das *Anhydrid* wurde schon berichtet [1]. Das *Amid*, $C_9H_{13}O.NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid oder Anhydrid erhalten. Es kristallisiert aus Alkohol-Petroläther in schönen, triklinen Kristallen vom Schmelzp. 129 bis 130°, unlöslich in Wasser, sehr wenig in Petroläther, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. Auf analoge Art sind dargestellt: das *Anilid*, lange, trikline Prismen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmelzp. 104°, das *o-Toluid*, Nadeln vom Schmelzp. 114°, *p-Toluid*, ebenfalls bei 114° schmelzend, *α-Naphtalid* und *β-Naphtalid*, beide bei 148 bis 149° schmelzend. Alle diese Amide sind in Petroläther sehr wenig, in Alkohol, mit Ausnahme des letzten, leicht löslich. Das *Phenylhydrazid*, $C_9H_{13}ONH-NHC_6H_5$, analog den Amiden dargestellt, kristallisiert aus Alkohol-Petroläther in schönen, triklinen Kristallen vom Schmelzp. 130°, löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. Über den *Isolauronylalkohol* ist schon berichtet; er gibt einen bei 209 bis 210° siedenden *Essigsäureester*. *Isolauronolylcyanid*, $C_8H_{13}-CO-CN$, wird durch Erhitzen von Isolauronylchlorid mit Cyansilber erhalten. Campherartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 120° und der Dichte 1,0007 bei 15°. Durch wässerige oder alkoholische Kalilösung wird es in Isolauronolsäure und Cyankalium zerlegt, durch Alkohol und Chlorwasserstoff in Isolauronolsäureester und Chlorammonium. *Isolauronolnitril*, $C_8H_{13}CN$, entsteht in ziemlicher Menge bei der Darstellung des Amids und wird aus letzterem durch Einwirkung von Acetylchlorid oder besser Phosphorchlorid erhalten. Bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, Siedep. 205° (760 mm) und $D_{15^0} = 0{,}9127$. Durch alkoholisches Kali wird das Nitril in das Amid verwandelt. Das Keton $C_{10}H_{16}O$ [2]) $= C_8H_{13}-CO.CH_3$ kann auch durch dreitägiges

[1]) JB. f. 1897, S. 1221. — [2]) JB. f. 1897, S. 1222.

Kochen von (10 g) *Isolauronolylessigester*, $C_8H_{13}CO-CH_2-COOC_2H_5$, mit (100 g) 10proz. Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Isolaurolen in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten werden. Der Isolauronylessigester wurde durch Erwärmen von Natriummalonsäureester (in Toluol) mit Isolauronylchlorid und Destillation des Produktes als ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in den organischen Solventien, vom Siedep. 185 bis 190° (25 mm) und der Dichte D_{15^0} = 1,040 gewonnen. Bei der Reduktion des dem Keton entsprechenden Oxims, $C_8H_{13}-C(NOH)-CH_3$, das bei 144 bis 145° (25 mm) siedet, mit Natrium wurde statt der erwarteten Base $C_8H_{13}CH(NH_2)-CH_3$ das reduzierte *Amin*, $C_8H_{15}CH(NH_2)-CH_3$, erhalten als unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 190° (760 mm) und der Dichte 0,9558 bei 15°, kaum löslich in Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. Ihr *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{21}.N.HCl$, bildet kleine, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Prismen, das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{22}N)_2PtCl_6$, ein orangegelbes Kristallpulver. Bei der Behandlung des Ketons $C_{10}H_{16}O$ mit überschüssigem Natrium entsteht außer dem Alkohol, $C_{10}H_{18}O$, eine ölige Flüssigkeit von der Dichte D_{15^0} = 0,9650 (Siedep. 205° bei 760 mm), und dem Pinakon $(C_{10}H_{17}O)_2$ der Alkohol $C_{10}H_{20}O$ = $C_8H_{15}CH(OH)CH_3$. Durch Behandlung mit Permanganat von den ungesättigten Beimischungen befreit, siedet derselbe bei 110 bis 112° (30 mm); D_{15^0} = 0,9010. — II. Teil. *Konstitution der Isolauronsäure.* Der Inhalt dieses Teiles ist im wesentlichen bereits im vorhergehenden Artikel mitgeteilt. — III. Teil. *Konstitution der Camphersäure, des Camphers und seiner Derivate.* Soweit der Inhalt dieses Teiles nicht bereits in früheren Referaten enthalten ist, muß auf das Original verwiesen werden. *S.*

G. Blanc. Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Camphersäureanhydrid [1]). — Aus den Mutterlaugen der hierbei entstehenden *Isolauronolsäure* hat Verfasser durch fraktionierte Destillation neben unverändertem Camphersäureanhydrid und Resten von Isolauronolsäure eine bei 140 bis 145° (20 mm) siedende Flüssigkeit (10 bis 11 Proz. des angewendeten Anhydrids) isoliert, die durch wiederholte Extraktion mit Kaliumbicarbonatlösung in einen sauren und einen neutralen Anteil zerlegt werden kann. Der *saure Anteil* siedet bei 140 bis 142° (20 mm) und scheint ein Gemenge von $C_{10}H_{16}O_2$ und $C_{10}H_{14}O_2$ zu sein. Durch Oxydation desselben mit schwach alkalischer Kaliumpermanganatlösung bei

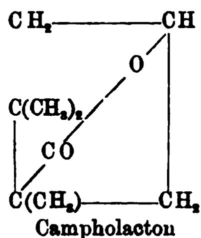
[1]) Compt. rend. 129, 1019—1020; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1091.

0° und Destillation der konzentrierten und leicht angesäuerten Lösung im Dampfstrom wurde im Rückstande neben Oxydationsprodukten der Isolauron- und Isolauronolsäure eine ungesättigte Säure, $C_9H_{14}O_2$ (?), erhalten, während im Destillat zwei verschiedene gesättigte Säuren, $C_9H_{16}O_2$, enthalten waren, eine feste, bei 76 bis 77° schmelzende, deren Amid feine, bei 190° schmelzende Nadeln bildet, und eine flüssige vom Geruch höherer Fettsäuren, deren Amid ebenfalls flüssig war. Der bromierte Ester der ersteren (Siedep. 130 bis 132° bei 25 mm) wird durch alkoholisches Kali in eine bei 108 bis 110° schmelzende, von Isolauronolsäure verschiedene Säure, $C_9H_{14}O_2$, verwandelt, deren Amid bei 163° schmilzt. Der *neutrale Anteil*, durch Behandlung mit Ammoniakgas und Fraktionierung gereinigt, bildet ein Öl $C_9H_{14}O_2$ von starkem Lactongeruch, bei 125 bis 135° (30 mm) siedend, unlöslich in kaltem, verdünntem, löslich in warmem Alkali. Es ist wahrscheinlich das Lacton einer Säure $C_9H_{16}O_3$. *S.*

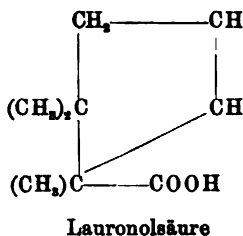
Frederick H. Lees und W. H. Perkin jun. Über Pseudocampholacton und Pseudolauronolsäure [1]). — Wird Camphersäureanhydrid in Chloroformlösung mit Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so wird neben Isolauronolsäure ein neues Lacton, $C_9H_{14}O_2$, gebildet, welches mit Campholacton isomer ist und *Pseudocampholacton* genannt wurde. Bei der Hydrolyse desselben mit Barytwasser wurde eine sirupöse Säure, $C_9H_{16}O_3$, erhalten; diese erstarrte später und erwies sich als ein Gemenge zweier isomeren Säuren, $C_9H_{16}O_3$, vom Schmelzp. 109 und 152°. Pseudocampholacton reagiert leicht mit Phosphorpentabromid. Beim Eingießen des Produktes in Methylalkohol wurde *Bromdihydropseudolauronolsäuremethylester* erhalten, $C_8H_{14}Br.COOCH_3$, Siedep. 160 bis 165° bei 35 mm Druck, liefert beim Digerieren mit Diäthylanilin Lauronolsäuremethylester, Siedep. 212 bis 213° bei 751 mm Druck. — *Pseudolauronolsäure*, $C_8H_{13}.COOH$, die durch Hydrolyse ihres Methylesters erhalten wird, ist ein farbloses Öl, Siedep. 147 bis 149° (20 mm), schwach linksdrehend und ungesättigten Charakters, da ihre Lösung in Natriumcarbonat Permanganat augenblicklich reduziert. Beim Digerieren mit 33 proz. Schwefelsäure wird sie in Pseudocampholacton umgewandelt. Die neue Säure ist wegen ihrer Isomerie mit Lauronolsäure, Isolauronolsäure, Campholytsäure und Allocampholytsäure von besonderem Interesse und die Verfasser halten es für wahrscheinlich, daß die Beziehung zwischen Campholacton und Lauronolsäure und Pseudo-

[1]) Chem. News 79, 92; vergl. JB. f. 1898, S. 1091.

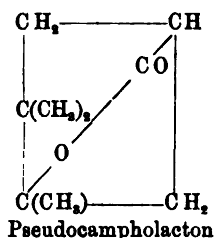
campholacton und Pseudolauronolsäure durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



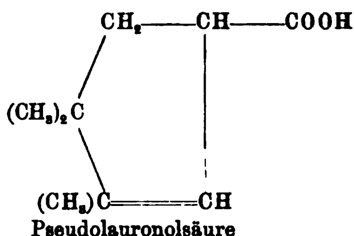
Campholacton



Lauronolsäure



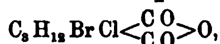
Pseudocampholacton



Pseudolauronolsäure

Isolauronolsäure wird nicht erhalten, wenn eine Lösung von Camphersäureanhydrid in Chloroform einige Tage in Berührung mit Aluminiumchlorid gelassen wird, dagegen werden zwei neue Säuren gebildet, eine kristallinische gesättigte Säure, $C_9H_{16}O_2$, Schmelzp. 76 bis 77°, und eine flüssige ungesättigte Säure. *Kn.*

F. Stanley Kipping. Derivate der Camphersäure. Dritter Teil[1]). — Darstellung, Eigenschaften und Umsetzungen einer Anzahl von Verbindungen, welche aus der π-Bromcamphersäure erhalten wurden. *ωπ-Chlorbromcamphersäureanhydrid*,



$$C_8H_{12}BrCl{<}^{CO}_{CO}{>}O,$$

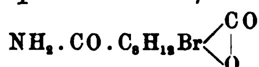
wird erhalten bei der Behandlung von π-Bromcamphersäure mit Phosphorpentachlorid und darauf folgendes Einleiten von Chlor in das auf 100° erhitzte Produkt. Große orthorhombische Prismen, Schmelzp. 214 bis 215°. Gleicht in seinen allgemeinen Eigenschaften der entsprechenden Dibromverbindung. — *ωπ-Chlorbromcamphersäure* kann durch Erhitzen des Anhydrids mit konzentrierter Salpetersäure erhalten werden; farblose, kristallinische Verbindung, der Dibromsäure nach jeder Richtung sehr ähnlich. Wird ωπ-Chlorbromcamphersäureanhydrid mit verdünnter Essigsäure gekocht, so wird es in eine *π-Bromcamphansäure* umgewandelt, welche mit der bei 176 bis 177° schmelzenden Verbindung identisch

[1]) Chem. Soc. J. 75, 125—144; Chem. News 79, 8—9.

ist, die bei der Zersetzung des $\pi\omega$-Dibromcamphersäureanhydrids erhalten wird. — *π-Bromcamphansäuremethylester*,



ist aus der entsprechenden Säure mit Hilfe der gewöhnlichen Methoden bequem zu erhalten; orthorhombische Prismen, Schmelzp. 87 bis 88°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *π-Bromcamphansäureamid*,



wird erhalten durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf $\pi\omega$-Dibromcamphersäureanhydrid und entsteht auch aus π-Bromcamphansäuremethylester auf ähnliche Weise; durchsichtige Nadeln, Schmelzp. 161 bis 162°. — Die Einwirkung der Alkalien auf $\pi\omega$-Dibromcamphersäureanhydrid führt zur Bildung von Oxy-cis-π-camphansäure, aber wenn das Anhydrid mit einer wässerigen Silbernitratlösung erhitzt wird, wird es teilweise in γ-Lacton der Oxycamphertricarbonsäure umgewandelt. Die letztgenannte Verbindung wird auch beim Kochen von π-Bromcamphansäure mit einer wässerigen Silbernitratlösung gebildet. *Kn.*

Säuren mit 5 At. Sauerstoff.

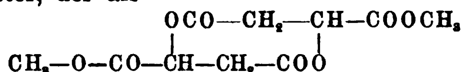
H. Erdmann. Über Äpfelsäure aus Hippophaë rhamnoïdes[1]). — O. L. Erdmann[2]) hat bereits die Beeren dieser Elaeaquacee flüchtig untersucht und *Äpfelsäure* darin vermutet. Der Verfasser fand diese Vermutung bei der Untersuchung in größerem Maßstabe bestätigt und zwar ist die Säure nach ihrem optischen und sonstigen Verhalten (insbesondere Bildung von Cumalinsäure) mit der Äpfelsäure der Vogelbeeren identisch, jedoch enthält das in der Siedehitze ausgeschiedene *Calciumsalz* nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz noch $1^1/_2\,H_2O$, was auch mit den Angaben von Iwig und Hecht[3]) übereinstimmt. Außerdem wurde in dem Safte der Beeren noch eine andere, in den Mutterlaugen des äpfelsauren Kalks enthaltene Säure, Mannit, ein fettes Öl, und ein gelbroter, in Petroläther löslicher Farbstoff gefunden.

[1]) Ber. 32, 3351—3354. — [2]) JB. f. 1852, S. 465. — [3]) JB. f. 1886, S. 1349.

Die neue Säure bildet einen sauren Sirup, der bei längerem Stehen kristallinisch erstarrt und unscharf gegen 150° schmilzt. *S.*

H. Traube. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und Kristallform der äpfelsauren Salze [1]). — Aus dem leicht erhaltbaren Strontiumbimalat wurden 20 saure und neutrale *Salze der Äpfelsäure* dargestellt, die ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren kristallographischen Eigenschaften nach untersucht wurden. Es handelt sich um die entsprechenden Salze des Kalium, Rubidium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Magnesium, Zink, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel. *Smdt.*

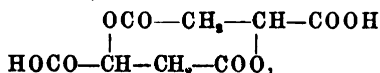
P. Walden. Über das Verhalten der l-Äpfelsäure beim Erhitzen [2]). — Die bisherigen Angaben über das Verhalten der Äpfelsäure beim Erhitzen sind nur bedingungsweise richtig. I. *Verhalten der Äpfelsäure bei 100° an der Luft.* Erwärmt man käufliche, körnige Äpfelsäure im kochenden Wassertrockenschrank 24 Stunden lang, so schmilzt sie allmählich zu einem klaren, dann weißlich werdenden Sirup von der Formel $C_8H_{10}O_9$, der sich durch Titration mit Barytwasser als eine *dreibasische Anhydrosäure* erweist: $2\,COOH\text{–}CH_2\text{–}CH(OH).COOH = C_5H_7O_3(COOH)_3 + H_2O$. Auffallend ist die starke Drehung: in Aceton $[\alpha]_D = -18{,}8^0$ ($c = 5{,}05$), in Wasser $[\alpha]_D = -14{,}0^0$ ($c = 5{,}0$). In Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis durch Salzsäure verestert lieferte die Anhydrosäure den gewöhnlichen l-Äpfelsäuredimethylester. Daneben entstand eine in Blättern vom Schmelzp. 101 bis 102° kristallisierende Verbindung $C_{10}H_{12}O_8$, die sich bei der Vertreibung der überschüssigen Salzsäure durch einen Luftstrom ausschied. Denselben Ester, der als



aufgefaßt werden kann, hat auch Aberson [3]) aus der Crassulaceen-Äpfelsäure erhalten. Verfasser erhielt ihn auch neben Äpfelsäuredimethylester bei der Veresterung der Anhydrosäure $C_8H_8O_8$ (siehe III) mittels des Ag-Salzes und Jodmethyl. Durch Erhitzen der obigen Anhydrosäure mit Wasser auf 125° oder 135° wurde sie in die ursprüngliche l-Äpfelsäure zurückgeführt. II. *Verhalten der l-Äpfelsäure bei höherer Temperatur im Vakuum.* Durch kurzes Erhitzen (20 Minuten) von 50 g trockener Äpfelsäure unter einem Druck von 25 mm auf zuletzt 165° (Ölbad 190°) wird dieselbe Anhydrosäure wie in I, nur in reinerem Zustande, als klare,

[1]) Zeitschr. Kristall. **31**, 160—178; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 1152—1153. — [2]) Ber. **32**, 2706—2721. — [3]) JB. f. 1898, S. 1091; Ber. **31**, 1443.

nach dem Erkalten milchglasartige Schmelze erhalten. Die Drehung war daher noch etwas stärker, in Aceton $[\alpha]_D = -21{,}4^0$ ($c = 5{,}6$), in Wasser $[\alpha]_D = -16{,}2^0$ ($c = 4{,}0$). Eine wässerige Lösung der Säure hält sich mehrere Tage ohne Änderung des Titers, sogar überschüssiges Kali führt sie nur langsam in Äpfelsäure zurück. Die mit Kali neutralisierte Lösung gab mit Silbernitrat das *Silbersalz*, $C_5H_7O_3(COOAg)_3$, als gelblichen Niederschlag. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die Formel $C_8H_{10}O_9$. III. *Verhalten der l-Äpfelsäure bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen im Vakuum.* Ein weiteres Anhydrid, $C_8H_8O_8$ [1]), das wahrscheinlich als Doppellacton (*Malid*),



anzusehen ist, wurde erhalten entweder durch längeres ($2^3/_4$ stündiges) Erhitzen ganz exsiccatortrockener Äpfelsäure bei 40 bis 60 mm im Ölbade von 180°, oder durch $1^1/_2$ stündiges Erhitzen bei schnell gesteigerter Temperatur des Bades (zuletzt 180 bis 190°), oder auch durch nur 30 Minuten dauerndes, wobei die Badtemperatur zuletzt 210° betrug. Das Produkt ist eine weiße, porzellanartige Masse, die sich bis auf einen kleinen Rest (Fumarsäure und Salze) durch Schütteln mit kaltem Aceton lösen läßt. Außerdem wird hierbei in der Vorlage (die Versuche wurden im Siedekolben ausgeführt) Wasser mit einigen Partikeln von Fumarsäure und im Kolbenhalse ein recht erhebliches Sublimat erhalten, das neben Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid noch ein Anhydrid der Äpfelsäure enthält. Das Anhydrid $C_8H_3O_8$ ist stark linksdrehend. Die verschiedenen Bildungsweisen ergaben in Aceton $[\alpha]_D = -20{,}0$ bis $-24{,}6^0$ ($c = 4{,}8$ bis $6{,}0$), in Wasser $[\alpha]_D = -17{,}0$ bis $-17{,}5^0$ ($c = 4{,}0$ bis $5{,}0$). Gegen Wasser ist es recht beständig, selbst bei wiederholtem Eindampfen der Lösung ändert sich die Drehung nur wenig. Durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge wird l-Äpfelsäure regeneriert. — Die verschiedenen denkbaren Anhydride aus 1 und 2 Mol. Äpfelsäure werden diskutiert und die obige dreibasische Anhydrosäure $C_8H_{10}O_9$ als *Malomalsäure*, das Anhydrid $C_8H_8O_8$ als *Malid* bezeichnet. Die tabellarische Vergleichung der vorstehenden Resultate mit den von Aberson an der Crassulaceensäure erhaltenen ergibt in chemischer Hinsicht große Übereinstimmung. Der einzige Unterschied ist eigentlich, daß Abersons Säure *rechts* dreht. Als optischer

[1]) Vergl. Aberson a. a. O.

Antipode der l-Äpfelsäure kann sie dennoch nicht gelten, weil beide Säuren nahezu gleich stark linksdrehende Anhydride geben. Dieser Fall von Isomerie bleibt soweit noch unaufgeklärt. *S.*

P. Walden. Über die optische Drehung der Äpfelsäure im freien und gelösten Zustande [1]). — Nach einer historischen Darlegung des Gegenstandes beschreibt Verfasser seine Versuche zur Ermittelung der optischen Drehung der wasserfreien *Äpfelsäure*. Diese ist dadurch möglich, daß sich Äpfelsäure durch zehn Minuten langes Erhitzen auf 100 bis 110° schmelzen läßt und die Schmelze auch bei tieferen Temperaturen lange flüssig bleibt. Die Drehungsrichtung ist ganz von der Temperatur abhängig; es wurde bei 90 bis 95° gefunden α_D [2]) = — 5,5°, auf 100 mm Schichtlänge berechnet, dagegen bei 17° $\alpha_D = + 5{,}2°$, die Äpfelsäure war hier also tatsächlich *rechtsdrehend*. Bei einer 30 Minuten lang erhitzten Probe war α_D (auf 100 mm berechnet):

bei t =	50°	43°	36°	28°
α_D =	— 5,0°	— 1,0°	+ 0,5°	+ 3,0°

Bei etwa 40° würde also Inaktivität vorhanden sein. Durch längeres Schmelzen werden die Linksdrehungen viel stärker, so daß auch bei 20° Linksdrehung stattfindet, und zwar infolge der Bildung von Anhydriden, welche durch die Zunahme des Molekulargewichts und die Abnahme der Acidität bewiesen wurde. Was die Rotation der organischen Lösungen betrifft (es wurden 14 Lösungsmittel verwendet), so schwankt sie ebenfalls innerhalb weiter Grenzen und zwar bei *derselben* Temperatur; die stärkste Rechtsdrehung $[\alpha]_D^{18°} = + 4°$ ($c = 12$) zeigte die Lösung in Benzylalkohol, die stärkste Linksdrehung $[\alpha]_D^{18°} = - 38{,}0°$ ($c = 5$) die Lösung in Pyridin. Eine Lösung in Aceton + Benzol (6 : 4 Vol.) besaß gleiche Drehung für alle Strahlen $[\alpha] = - 4{,}1°$, also vollkommenen Achromatismus (Dispersionskoëffizienten sämtlich = 1). Die unter gewissen Umständen auftretende Rechtsdrehung der l-Äpfelsäure kann nicht dazu führen, ihr Vorzeichen abzuändern. Für die Bestimmung des optischen Charakters einer Säure bietet die Drehungsrichtung ihres Ions und ihrer Ester einen sichereren Anhalt als die der freien Säure. Für das Ion der gewöhnlichen Äpfelsäure ist $[\alpha]_D = - 14$ bis $- 11°$ gefunden worden [3]), ihre Ester zeigen $[\alpha]_D = - 7$ bis $- 12°$. Hiernach ist die Bezeichnung

---

[1]) Ber. 32, 2849—2862. — [2]) Die Drehungen wurden überall auch für das rote, grüne und hellblaue Licht der Landoltschen Lichtfilter bestimmt und daraus die Rotationsdispersionen berechnet. — [3]) Schneider, JB. f. 1880, S. 216.

l-Äpfelsäure beizubehalten. Läßt man dieses Prinzip gelten, so müssen einige Änderungen in der Bezeichnung anderer Säuren stattfinden, nämlich für die Fleischmilchsäure und d-Glycerinsäuren aus d- in l-, weil ihr Ion und ihre Ester linksdrehend sind. Unverändert würden dagegen bleiben die Namen l-Mandelsäure, d- und l-Methoxy- und Äthoxybernsteinsäuren, d- und l-Chlorbernsteinsäure, d- und l-Weinsäure, l-Chinasäure, die Camphersäuren, d-Valeriansäure u. a. [1]). *S.*

Adolf Mayer. Neuere Untersuchungen über die Crassulaceenäpfelsäure und deren physiologische Bedeutung [2]). — Daß die *Crassulaceenäpfelsäure* nicht identisch mit der gewöhnlichen Äpfelsäure ist, haben die Untersuchungen von Aberson [3]) bewiesen. Die Crassulaceensäure hat das Drehungsvermögen + 9,8°, das nach dem Eindampfen und Trocknen im Exsiccator in — 39,5° umschlägt. Die Säure ist zweibasisch und besitzt eine unverzweigte Kohlenstoffkette. Das Amid und einige Ester sind dargestellt worden. Bei der trockenen Destillation entstehen nur kleine Mengen Fumar- und Maleïnsäure; ein großer Teil destilliert unzersetzt über. Versuche, die Reduktion der Crassulaceenäpfelsäure durch Sonnenlicht in grünen Pflanzen zu studieren, in denen sie von Natur nicht vorkommt, haben zu keinem Ergebnis geführt, weil die Organismen durch die Säure stets geschädigt wurden. *Smdt.*

H. Pommerehne. Über die Darstellung der Oxyisobernsteinsäure (α-Isoäpfelsäure) aus Brenztraubensäure [4]). — Das Kaliumsalz des *Nitrils der Isoäpfelsäure* erhält man durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf Cyankalium in alkoholischer Suspension, Schmelzp. 130 bis 150°, unter allmählicher Zersetzung. Dasselbe liefert bei der Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure *Isoäpfelsäure*, kugelige, aus kleinen, weißen Nadeln bestehende Kristallaggregate (aus Wasser), leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Schmelzp. 140 bis 141°, unter Kohlensäureentwickelung; Silbersalz, kleine, farblose, nadelförmige Kristalle, färben sich am Licht gelb. Über den Schmelzpunkt erhitzt spaltet die Isoäpfelsäure Kohlendioxyd ab und geht dabei in Milchsäure über. Die Hydrolyse des Nitrils der Isoäpfelsäure mit Barytwasser verläuft in anderer Weise als die Hydrolyse mit konzentrierter Salzsäure. Sie geht viel langsamer vor sich und es ist nicht unwahrscheinlich, daß durch das anhaltende Kochen mit Barytwasser das Nitril oder die daraus vielleicht zunächst

---

[1]) Vergl. Walden, diesen JB., S. 928 ff. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 51, 335—338. — [3]) JB. f. 1898, S. 1091. — [4]) Arch. Pharm. 237, 161—170.

gebildete Oxäthylidensuccinaminsäure oder α-Isoäpfelsäure tiefergreifend zersetzt wird, wobei sich möglicherweise ein ähnlicher Prozeß vollzieht, wie er bei Kochen von Chlorcitramalsäure mit Barytwasser vor sich geht. Vielleicht tritt aber auch eine Kondensation ein, wie sie beim Kochen von Brenztraubensäure allein mit Barytwasser unter Bildung von Uvinsäure bezw. Uvitinsäure beobachtet ist. *Kn.*

W. Marckwald und S. Axelrod. Über die optisch-aktive α-Methyläpfelsäure [2-Methyl-2-butanoldisäure][1]. — Bisher war keine aktive Verbindung mit Sicherheit bekannt, die an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom kein Wasserstoffatom gebunden hält. Die Versuche von Schütz und Marckwald[2], eine solche durch Bromierung der aktiven Methyläthylessigsäure darzustellen, führten zu einem inaktiven Bromderivat. Ebenso erhielten die Verfasser durch Oxydation derselben Säure mit Kaliumpermanganat nur die bekannte inaktive *α-Oxymethyläthylessigsäure*, CH_3–C(OH)(C_2H_5)–CO_2H. Dagegen gelang es, die *α-Methyläpfelsäure* (Citramalsäure), CO_2H–C(OH)(CH_3)–CH_2–COOH, welche im wesentlichen nach Michael und Tissot[3] dargestellt war, durch Überführung in das saure Brucinsalz in ihre optisch-aktiven Komponenten zu spalten. Löst man 1½ Tle. Brucin in einer kochenden Lösung von 1 Tl. der racemischen Säure in 10 Tln. Wasser, so scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche, saure *d-citramalsaure Brucin* in schönen, weißen Kristallen aus. Die daraus isolierte *d-Citramalsäure* ist zerfließlich und bildet im Exsiccator eine kristallinische Masse vom Schmelzp. 95°. Das spezifische Drehungsvermögen bei 14° nimmt vom Prozentgehalt $p = 60$ bis 26,5 ab und bleibt dann ziemlich konstant (die betreffende Kurve zeigt bemerkenswerte Unregelmäßigkeit); es nimmt vom roten Ende des Spektrums nach dem blauen stark zu, wie folgender Auszug aus der Tafel zeigt:

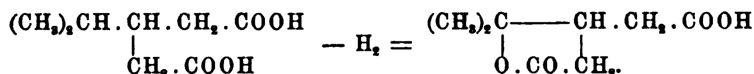
Farbe[4]	$p = 60$ Proz.	$p = 26{,}5$ Proz.	$p = 4{,}04$ Proz.
Rot	25,34°	21,29°	20,11°
Gelb (Na)	32,57°	27,50°	25,59°
Grün	40,23°	34,06°	31,32°
Hellblau	47,26°	40,03°	37,41°
Dunkelblau	50,96°	43,50°	41,07°

[1] Ber. 32, 712—716. — [2] JB. f. 1896, S. 158 u. 675. — [3] JB. f. 1892, S. 1770. — [4] Mit Hilfe der Landoltschen Farbenfilter hervorgebracht.

Ebenso starke Rotationsdispersion besitzt das *Natriumsalz*, dessen spezifische Drehung von der Konzentration ziemlich unabhängig ist (vergl. Tabelle des Originals). *S.*

Thomas Purdy und William Pitkeathly. Die Darstellung von optisch-aktiver Mono- und Dialkyloxybernsteinsäure aus Äpfelsäure und Weinsäure [1]). — Eine ähnliche abnorme Reaktion, wie zwischen Silbermalat und Alkyljodiden, bei der ätherische Alkyloxybernsteinsäuren gebildet werden, findet auch zwischen Silbertartrat und Isopropyljodid statt. Dabei wurde ein aktiver Ester der Diisopropoxybernsteinsäure gebildet. Andere Alkyljodide reagieren wahrscheinlich in derselben Weise, aber wohl mit schlechterer Ausbeute. Die alkoholischen Hydroxylgruppen des Äpfelsäure- und Weinsäureesters werden schnell und vollständig durch Alkyljodid in Gegenwart von Silberoxyd alkyliert. *Diäthoxybernsteinsäure* ist eine kristallinische, stark rechts drehende Verbindung. Die Beobachtung des Drehungsvermögens dieser Säure, sowie ihres Baryum- und Natriumsalzes und ihres Äthylesters liefert eine Erklärung zu den offenbar abnormen Ergebnissen, welche Rodger und Brame bei der Darstellung der Weinsäureester aus ihren Silbersalzen erhalten hatten. Die Methode der Alkylierung mittels Alkyljodid und Silberoxyd, welche vorher anscheinend nicht benutzt wurde, ist allgemein anwendbar für die Darstellung von Estern von Oxysäuren und wahrscheinlich auch von anderen Stoffen ähnlicher Natur. Racemate wurden nicht wahrgenommen, die Methode ist besonders geeignet zur Darstellung optisch aktiver Verbindungen. *Kn.*

W. Trevor Lawrence. Synthese und Darstellung von Terebin- und Terpenylsäure [2]). — Das tertiäre Wasserstoffatom in einbasischen aliphatischen Säuren ist leicht durch Kaliumpermanganat zu oxydieren. Verfasser verwandte diese Erscheinung zur Synthese der Terebin- und Terpenylsäure. β-Isopropylglutarsäure wird leicht durch Chromsäuregemisch unter Bildung von *Terpenylsäure* oxydiert, wodurch die Wallachsche Formel dieser Säure bestätigt wird:



$$(CH_3)_2CH.CH(CH_2.COOH).CH_2.COOH - H_2 = (CH_3)_2C(—O.CO.CH_2—)CH.CH_2.COOH$$

Die synthetische Säure ist identisch mit der durch Oxydation von Terpentinöl erhaltenen, Schmelzp. (wasserfrei) 89°, (mit 1 Mol.

[1]) Chem. Soc. J. 75, 153—161; Chem. News 79, 55. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 527—533; Chem. News 79, 223.

Wasser) 56°. Sie wird durch Permanganat unter Bildung von Terebinsäure oxydiert und gibt das charakteristische Silbersalz $C_8H_{11}O_4Ag$. In gleicher Weise wird Isopropylbernsteinsäure durch Chromsäuregemisch zu *Terebinsäure*, $C_7H_{10}O_4$, oxydiert, die ebenfalls nach jeder Richtung mit der durch Oxydation von Terpentinöl erhaltenen Säure identisch ist. Die synthetische Säure zeigt den Schmelzp. 175° und liefert das charakteristische Baryumsalz der Diaterebinsäure, $C_7H_{10}O_5Ba, 3H_2O$. Unter ähnlichen Bedingungen wird β,β-Dimethylglutarsäure nicht angegriffen. Die Ausbeute an Lactonsäure beträgt 50 bis 60 Proz. Terebinsäure und Terpenylsäure können leicht und vollständig getrennt werden, indem man die Mischung der Säuren auf eine poröse Platte streicht und diese auf 90° erhitzt. Die Terebinsäure hinterbleibt hierbei als ein trockenes Pulver auf der Platte, und die Terpenylsäure kann durch Extrahieren mit Wasser der Platte entzogen werden. *Kn.*

Lassar-Cohn. Über Oxydationsprodukte der Cholalsäure[1]. — *Dehydrocholalsäure* entsteht aus Cholalsäure auch durch Permanganat in einer Sodalösung, jedoch ist die Ausbeute (30 Proz.) viel geringer als bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig (80 Proz.). *Biliansäure*[2]) wird am besten erhalten, indem man alkoholfreie, in Soda gelöste Cholalsäure (100 g) in eine 2 proz. Lösung von Kaliumpermanganat (15 Liter) gießt, nach zwei Tagen mit Natriumsulfit und Schwefelsäure entfärbt und nach weiteren 24 Stunden den rein weißen Niederschlag von roher Biliansäure (53 Proz.) abfiltriert. Dieselbe wird zur Reinigung in 800 ccm kaltgesättigten, siedenden Barytwassers eingetragen, wodurch sich der fast unlösliche isobiliansaure Baryt abscheidet; das heiße Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag von reiner Biliansäure (44 Proz.) in sehr wenig siedendem Alkohol gelöst und viel Wasser zugesetzt. Die so erhaltene kristallisierte Säure schmilzt bei 269°. Das isobiliansaure Baryt wird mit Sodalösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Wasser extrahiert. Aus dem Auszug fällt Salzsäure die *Isobiliansäure* (2 Proz.), die ebenso wie Biliansäure umkristallisiert wird. *Ciliansäure* entsteht aus Biliansäure nach der Gleichung: $C_{21}H_{31}O_2(COOH)_3 + 12O = C_{17}H_{27}O_4(COOH)_3 + 4CO_2 + 2H_2O$. Man löst 5 g Biliansäure in 40 ccm 12 proz. Natronlauge und kocht mit einer Lösung von 10 g Permanganat in 250 g Wasser im Rundkolben so stark als

[1]) Ber. 32, 683—687. — [2]) Vergl. Mylius, JB. f. 1887, S. 2332; Latschinoff, daselbst.

möglich[1]). Nach 20 Minuten ist Entfärbung eingetreten. Man setzt dann zu der erkalteten Mischung so viel Bisulfit und 20proz. Schwefelsäure, bis sie klar und sauer geworden ist. Aus der jetzt an Natriumsulfat sehr reichen Lösung setzt sich die Ciliansäure in 24 Stunden in spitzen Platten ab (in Abwesenheit von Natriumsulfat fällt die Säure völlig kleistrig und unfiltrierbar aus). Ausbeute 85 Proz. der Biliansäure. Die Ciliansäure wird wie Biliansäure umkristallisiert, schmilzt bei 242°, kann jedoch ganz rein nur durch Verseifung ihres *Methylesters* gewonnen werden. Dieser wird aus dem *Silbersalz* (dessen Silbergehalt — etwa 46 Proz. — weder zu dem Salz einer dreibasischen noch einer vierbasischen Säure stimmt) durch Erhitzen mit Jodmethyl am Rückflußkühler gewonnen und durch Lösen in heißem Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur Trübung kristallisiert erhalten. Er schmilzt bei 119° und besitzt die Formel $C_{23}H_{24}O_9$ (Mol. = 454), entspricht also einer Säure $C_{20}H_{28}O_9$ statt $C_{20}H_{30}O_{10}$. Molekulargewichtsbestimmungen gaben für die Säure 208 (kryoskopisch), für den Ester teils 219 und 229 (durch Siedepunktserhöhung), teils 416 (kryoskopisch), führten also nicht zur Aufklärung. *S.*

Säuren mit mehr als 5 At. Sauerstoff.

G. H. A. Clowes und B. Tollens. Über Formaldehyd- oder Methylenderivate der Säuren der Zuckergruppe[2]). — In Fortsetzung der Untersuchungen von Tollens und Schulz[3]), Henneberg[4]) und Weber haben die Verfasser das Verhalten der *Galactonsäure*, der *Mannonsäuren*, der *Xylonsäure* und der *Arabonsäure* gegen Methylaldehyd geprüft. Bei der Darstellung der Calciumsalze der Galactonsäure und der anderen einbasischen Säuren der Zuckergruppe wurde es vorteilhaft befunden, die Zuckerlösung *vor* dem Zusatz von Brom mit Calciumcarbonat zu vermischen. Das *Galactonsäurelactonhydrat*[5]) kristallisiert aus Aceton in Plättchen vom Schmelzp. 66° und Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -67{,}9°$. Wenn man gleiche Gewichtsteile galactonsaures Calcium, konzentrierte Salzsäure und 40proz. Methylaldehyd bei

---

[1]) Kochen in einer offenen Schale gibt weit schlechtere Ausbeuten. Andererseits wird jedoch angegeben (S. 686), daß man „unter den angegebenen Bedingungen die Biliansäure auch in der Kälte zu Ciliansäure oxydieren kann. Der Prozeß erfordert dann aber 14 Tage". — [2]) Ann. Chem. 310, 164—189. — [3]) JB. f. 1894, S. 787; f. 1895, S. 1001. — [4]) JB. f. 1896, S. 162, 178, 810, 822. — [5]) JB. f. 1892, S. 1819.

gewöhnlicher Temperatur über Kalk und Schwefelsäure eindunsten läßt, so kristallisiert *Dimethylengalactonsäure*, $C_5H_6(OH)(O_2CH_2)_2 . CO_2H + 2H_2O$. Aus Aceton scheint die Säure mit $1H_2O$ zu kristallisieren. Sie schmilzt bei 136°, löst sich bei 20° in 112 Tln. Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung dreht rechts; $[\alpha]_D = +45{,}3°$. Das *Kaliumsalz*, $KC_8H_{11}O_7 + H_2O$, bildet nadelförmige, etwas hygroskopische Kristalle, ebenso das *Natriumsalz*, $NaC_8H_{11}O_7 + H_2O$. Das kristallinische *Strontiumsalz*, $Sr(C_8H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$ (?), ist leicht zersetzlich. Das *Zinksalz*, $Zn(C_8H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$, läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Das *Kupfersalz*, $Cu(C_8H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$, wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol amorph gefällt. Beim Erwärmen der Säure mit Phenylhydrazin, Wasser und etwas Essigsäure wurde statt des Phenylhydrazids anscheinend das *Phenylhydrazinsalz* der Säure $C_6H_5NH.NH_2, C_8H_{12}O_7$ erhalten. Dasselbe kristallisiert aus wässerigem Alkohol in luftbeständigen Nadeln, schmilzt bei 208° und löst sich in verdünnter Natronlauge unter Verbreitung von Phenylhydrazingeruch. — Gleiche Teile d-mannonsaures Calcium [1]), 40 proz. Methylaldehydlösung und konzentrierte Salzsäure lieferten nach zwei Monate langem Stehen über Schwefelsäure und Kalk Kristalle von *Methylen-d-mannonsäurelacton*, $C_6H_8(CH_2)O_6$. Dieses schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 206° und dreht in wässeriger Lösung rechts; $[\alpha]_D = +91°$. Durch starke Basen wird es zersetzt, so daß Salze nicht hergestellt werden konnten. Aus l-Mannonsäurelacton [2]) wurde bei gleicher Behandlung das *antiloge* [3]) *Methylen-l-mannonsäurelacton*, $C_6H_8(CH_2)O_6$, erhalten. Der Schmelzpunkt wurde zu 205 bis 207° und die spezifische Drehung zu $[\alpha]_D = -88{,}0°$ gefunden. Als aber rohes l-mannonsaures Baryum mit Salzsäure und Methylaldehyd behandelt wurde, entstand ein ebenfalls kristallisiertes *isomeres Methylenmannonsäurelacton*, $C_7H_{10}O_6$, das erst bei 235° schmolz und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -53{,}3°$ besaß. — Bei den Versuchen mit Xylonsäure wurde zunächst das einzige bis jetzt bekannte kristallisierte Salz derselben, das Doppelsalz von xylonsaurem mit Bromcadmium [4]) dargestellt. Aus der Suspension desselben in Wasser wurde mit Schwefelwasserstoff das Cadmium ausgefällt und das Filtrat nach Entfernung des Bromwasserstoffes mit Silbercarbonat zum Sirup eingedunstet. Aus

[1]) JB. f. 1889, S. 2040. — [2]) JB. f. 1886, S. 1771; f. 1890, S. 1710. — [3]) Die isomeren asymmetrischen Verbindungen von gleich großer, entgegengesetzt gerichteter Drehung, E. Fischers optische Antipoden, nennt Tollens *antilog*. — [4]) JB. f. 1891, S. 2173.

einem Teile des Sirups wurden durch Ausziehen mit Aceton Kristallnadeln von Xylonsäurelacton erhalten. Der Rest des Sirups lieferte beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Zink *xylonsaures Zink*, $Zn(C_5H_9O_6)_2 + 3H_2O$, in nadelförmigen Kristallen. Aus der Lösung des Zinksalzes wurde durch abermalige Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eindunsten des Filtrates das *Xylonsäurelacton*, $C_5H_8O_5$, dargestellt, welches nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 90 bis 92° schmilzt und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +74,4^0$ besitzt. Durch Einwirkung von Methylaldehyd und Salzsäure auf xylonsaures Calcium erhielten die Verfasser *Dimethylenxylonsäure*, $C_4H_5(O_2CH_2)_2.CO_2H$. Diese kristallisiert aus Aceton in wasserfreien, kleinen Nadeln vom Schmelzp. 209 bis 212°, aus Wasser mit $^1/_2 H_2O$ und läßt sich ohne erhebliche Zersetzung sublimieren. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +39,5^0$. Alkalisalze der Dimethylenxylonsäure konnten wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht rein gewonnen werden. Das *Calciumsalz*, $Ca(C_7H_9O_6)_2 + 4H_2O$ (?), und das *Zinksalz*, $Zn(C_7H_9O_6)_2 + 3,5H_2O$, kristallisieren. Das *Phenylhydrazinsalz*, $C_6H_5N_2H_3, C_7H_{10}O_6$, scheidet sich aus wässerigem Alkohol in weißen, luftbeständigen Kristallen aus, die sich in gelinder Wärme zersetzen. — *Arabonsäure* konnte nach der sonst erprobten Methode nicht in eine kristallinische Methylenverbindung übergeführt werden. Nur einmal wurde beim Ausziehen eines sirupförmigen Reaktionsgemisches mit Aceton eine bei 115 bis 120° schmelzende kristallinische Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_6 + {}^1/_3 H_2O$ und dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +30,3^0$, vermutlich also eine *Methylenarabonsäure* erhalten. — Aus einem Vergleiche der Säuren der Zuckergruppe mit ihren Methylenderivaten folgt, daß die Schmelzpunkte der letzteren um 30 bis 50° für jedes eingetretene Methylen höher liegen, als diejenigen der Ausgangsverbindungen; daß ferner die Löslichkeit der Methylenderivate in kaltem Wasser stets geringer und die spezifische Drehung meistens größer ist, als die der Ausgangssubstanzen. — An vorstehende Untersuchung knüpft B. Tollens *theoretische Schlüsse über die Art und die Stellen des Eintritts von Methylen in die mehrwertigen Alkohole und Säuren der Zuckergruppe* an. Die Konfiguration dieser Verbindungen [1] komme insofern in Betracht, als die Gruppe $\begin{matrix} HCOH \\ \cdot \\ HCOH \end{matrix}$ mit gleichgerichteten Hydroxylen keine Neigung habe, Methylen aufzunehmen,

[1] Die Konfigurationsformeln siehe JB. f. 1894, S. 1091 ff.

während die Gruppe $\begin{matrix} HCOH \\ HOCH \end{matrix}$ mit entgegengesetzt gerichteten Hydroxylen hierzu geeignet sei. Bei ersterer Konfiguration sei wegen zu großer Nähe der beiden Sauerstoffatome kein Raum für das Methylen vorhanden. Die Endgruppen H_2COH des Mannits und seiner Isomeren können sich (nach Wislicenus) drehen, wie es erforderlich ist, und bereiten daher dem Eintritt von Methylen keine Schwierigkeit. Die hiernach für die verschiedenen Methylenderivate sich ergebenden Konfigurationsformeln mögen im Original nachgesehen werden. Gegen dieselben ist aber zu bemerken, daß Tollens den Konfigurationsformeln eine Deutung gibt, die sie bisher nicht besaßen, indem er von der unausgesprochenen Voraussetzung ausgeht, daß ein asymmetrisches Kohlenstoffatom um die Verbindungsachsen mit seinen Nachbarn nicht drehbar sei. Zu Unrecht beruft er sich dabei auf Johannes Wislicenus, der eine derartige Fixierung bekanntlich nur bei *mehrfacher Bindung* angenommen hat. Wenn also auch ein Einfluß der Konfiguration auf die Bildung ein- oder mehrfacher Methylenderivate der untersuchten Verbindungen aus den Versuchsresultaten wohl gefolgert werden darf, so sind die Erörterungen des Verfassers doch nicht geeignet, denselben zu erklären. Weiter führt Tollens noch aus, daß in den Hydroxysäuren ein dem Carboxyl benachbartes Hydroxyl zur Aufnahme von Methylen weniger geneigt sei, als ein ferner stehendes. Endlich wirke selbstverständlich die Lactonbildung der Aufnahme von Methylen an dem hierdurch festgelegten Hydroxylsauerstoff entgegen. *O. H.*

W. Alberda van Ekenstein und C. A. Lobry de Bruyn. Die Benzalverbindungen einiger Hydroxysäuren[1]. — Bei der Darstellung des l-Idites nach E. Fischer[2]) durch Überführung von Xylose in ein Gemenge von l-Idonsäure und l-Gulonsäure fanden die Verfasser, daß sich diese Säuren mittels Benzaldehyd leicht voneinander trennen lassen, indem nur die *l-Idonsäure* ein fast unlösliches *Dibenzalderivat*, $C_6H_8O_7(C_7H_6)_2$, liefert. Es wurden nun im ganzen 36 Hydroxysäuren der Zuckergruppe auf ihr Verhalten gegen Benzaldehyd untersucht; doch verbanden sich nur noch drei, die l-Xylonsäure, die d-Zuckersäure und die α-Glucoheptonsäure mit dem Aldehyd. Das Natriumsalz der rohen Säure wird in wässeriger Lösung mit Benzaldehyd und Salzsäure geschüttelt; die Benzalverbindung scheidet sich kristallinisch aus und kann aus Methylalkohol umkristallisiert werden. Durch

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 305—308. — [2]) JB. f. 1895, S. 1311.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich die Hydroxysäure daraus rein gewinnen. Die Bestimmung der Benzaldehydreste im Molekül der Verbindungen ist leicht durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Phenylhydrazin auszuführen, wonach der Aldehyd sich beim Erkalten quantitativ als Phenylhydrazon ausscheidet. Auch die Benzalverbindungen der Hexite lassen sich auf gleiche Weise analysieren. Die *l-Xylonsäure* bildet ein *Dibenzalderivat*, die *d-Zuckersäure* und die *α-Glucoheptonsäure* bilden *Monobenzalverbindungen*. Diese Verbindungen haben ihren Säurecharakter bewahrt und erzeugen Salze. In nachfolgender Tabelle sind die hauptsächlichsten Eigenschaften der vier untersuchten Benzalderivate zusammengestellt:

Säuren	Schmelzpunkt Grad	$[\alpha]_D$ 0,4 Proz. in Methylalkohol Grad	Löslichkeit in 10 ccm bei 16 bis 18° Wasser mg	Äthylalkohol mg	Methylalkohol mg
Dibenzal-l-idonsäure . .	215	— 5	25	30	35
Dibenzal-l-xylonsäure . .	199	— 22	12	54	48
Monobenzal-d-zuckers. .	215	+ 84	50	45	70
Monobenzal-α-glucoheptonsäure	210	— 59	65	60	175

O. H.

A. Ladenburg und G. Doctor. Die Umwandlungstemperatur des neutralen traubensauren Strychnins [1]). — Bei der Fortsetzung [2]) der Untersuchung über *traubensaures Strychnin* wurden für die spezifischen Gewichte der wasserfreien Salze und ihre spezifischen Drehungen folgende Zahlen gefunden [3]):

	d_4^{20}	$[\alpha]_{D_4}^{20}$
Neutrales Strychninracemat	1,36653	— 31,87924 + 3,7487 p
„ d-Strychnintartrat	1,43218	— 20,60725 + 0,9367 p
„ l-Strychnintartrat	1,3405	— 31,36342 + 1,3564 p

Gültig für $p = 0,5$ bis $p = 2$ (p = Prozentgehalt an wasserfreiem Salz). Für $p = 1,82$ bis $1,88$ stimmt das Drehungsvermögen des Racemats mit dem für ein äquimolekulares d- und l-Tartratgemisch berechneten Werte überein. Dieser Prozentgehalt

[1]) Ber. 32, 50—57. — [2]) A. Ladenburg u. G. Doctor, Ber. 31, 1969.
[3]) Die starke Abweichung der spezifischen Gewichte von den früher angegebenen ist nicht erklärt.

ist bei der Analyse von Gemengen anläßlich des Studiums der Löslichkeitsverhältnisse (s. w. unten) stets angewendet. Um die Temperatur der Umwandlung des bei gewöhnlicher Temperatur beständigen Racemats gemäß der Gleichung $2(r\text{-}C_4H_6O_6 . 2C_{21}H_{22}N_2O_2, 6^1/_2 H_2O) = d\text{-}C_4H_6O_6, 2C_{21}H_{22}N_2O_2, 7H_2O + l\text{-}C_4H_6O_6, 2C_{21}H_{22}N_2O_2, 3^1/_2 H_2O + 2^1/_2 H_2O$ festzustellen, wurde zuerst das dilatometrische Verfahren eingeschlagen, jedoch ohne Erfolg. Sodann das Löslichkeitsverfahren. Die Löslichkeitskurven des Racemats und des Tartratgemisches (sowie auch der einzelnen Tartrate) schneiden sich bei 30°. Bei dieser Temperatur lösten 100 Tle. Wasser 2,576 Tle. Racemat und 2,575 Tle. des Tartratgemenges, auch wurde hier die Löslichkeit des Racemats durch Zusatz eines der Tartrate nicht beeinflußt. Fast dieselbe Umwandlungstemperatur wurde mittels des Bremer-Froweinschen Differentialtensimeters gefunden; bei 29,5° waren die Dampfspannungen des Racemats und einer gesättigten Lösung des Tartratgemisches gleich. Hierdurch ist die Existenz *partiell racemischer* Verbindungen nachgewiesen, sowie auch, daß sich dieselben in bezug auf Umwandlungserscheinungen wie vollständige Racemate verhalten. Ladenburg nimmt an, daß bei der Spaltung racemischer Säuren durch optisch aktive Basen und umgekehrt zunächst immer ein partiell racemisches Salz entsteht, das je nach den Temperaturbedingungen auskristallisiert oder sich spaltet. *S.*

Frederic Stanley Kipping und William Jackson Pope. Charakterisierung racemischer Verbindungen [1]). — Polemik gegen die Anschauungen von Ladenburg [2]) und Küster [3]), die nach Versuchen der Verfasser der experimentellen Prüfung nicht Stand halten. *Kn.*

A. Ladenburg. Beitrag zur Charakterisierung racemischer Verbindungen [4]). — Die vom Verfasser gegebene Definition der Racemie hat durch die Versuche von Kipping und Pope keine Bestätigung gefunden; das angewandte Prinzip scheint aber richtig und lediglich in irreführender Form gefaßt zu sein. Verfasser schlägt folgende Fassung vor: Um eine inaktive Substanz zu charakterisieren, prüft man ihre Löslichkeit mit und ohne Zufügung der einen oder anderen ihrer optisch aktiven Komponenten bei der gleichen Temperatur und mit dem gleichen Lösungsmittel. Sind die Löslichkeiten verschieden, so ist die Substanz eine racemische Verbindung; sind sie gleich, so ist es eine enantiomorphe

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 36—46. — [2]) Ber. 27, 3065; JB. f. 1894, S. 2029. — [3]) Ber. 31, 1847. — [4]) Chem. Soc. J. 75, 465—467; Chem. News 79, 152.

Mischung. Versuche mit racemischer Säure, i-Brenzweinsäure, und einer inactiven Mischung von d- und l-Natriumammoniumtartrat bestätigten diese Ansicht. *Kn.*

N. Lepeschkin. Über die Linksdrehung der Rechtsweinsäure in konzentrierten wässerigen Lösungen[1]). — Die *spezifische Drehung der Rechtsweinsäure* verändert sich mit zunehmender Konzentration und abnehmender Temperatur und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge des Lichtes wird. Biot u. a. fanden, daß für Weinsäurelösungen von mehr als 20 Proz. die Drehung mit abnehmender Wellenlänge nicht stetig wächst, sondern für eine gewisse Farbe ein Maximum zeigt, welches sich mit steigender Konzentration vom violetten nach dem roten Ende des Spektrums[2]), mit steigender Temperatur im umgekehrten Sinne verschiebt[3]). Aus den von Arndtsen gegebenen Formeln folgt durch Extrapolation, daß für die den Fraunhoferschen Linien *b'*, *F*, *e* entsprechenden Lichtstrahlen Weinsäurelösungen von bezw. 95,7, 85,0, 69,3 Proz. Gehalt bei 24° inaktiv und bei noch höherer Konzentration linksdrehend werden müßten. Eine direkte Beobachtung inaktiver oder gar linksdrehender wässeriger Weinsäurelösungen liegt aber bis jetzt nicht vor. Dem Verfasser gelang es, durch vorsichtige Abkühlung bei 65 bis 68° gesättigter Lösungen auf 20° übersättigte Lösungen von 66,48 Proz. und dem spez. Gew. 1,3796 zu erhalten, die für das Licht der Natriumflamme und der Landoltschen Strahlenfilter folgende spezifische Drehungen zeigten:

Farbe des Lichtes	Wellenlänge	$[\alpha]^{20^\circ}$
Rot	665,9 $\mu\mu$	+ 3,89°
Gelb (Na)	591,9 „	+ 4,07°
Grün	533,0 „	+ 3,48°
Hellblau	488,5 „	+ 2,05°
Dunkelblau	448,2 „	— 1,22°

Die Anomalie der Dispersion zeigt sich hier darin, daß das Drehungsmaximum im Gelb liegt. Bei höheren Temperaturen drehten derartige Lösungen mehr und mehr rechts und das Drehungsmaximum verschob sich allmählich bis ins Hellblau, wie folgende Tafel der spezifischen Drehungen $[\alpha]$ zeigt:

---

[1]) Ber. **32**, 1180—1184. — [2]) Arndtsen, JB. f. 1858, S. 48. — [3]) Wendell, Wiedem. Ann. **66**, 1149.

	40°	50°	60°
Temperatur	40°	50°	60°
Maximumgehalt	63,17	62,26	62,26
Dichte d_4^c	1,3394	1,3223	1,3161
[α] für Rot	+ 6,68°	+ 7,79°	+ 8,60°
[α] für Gelb (*D*)	+ 7,83°	+ 9,19°	+ 10,14°
[α] für Grün	+ 8,25°	+ 10,13°	+ 11,43°
[α] für Hellblau	+ 7,97°	+ 10,37°	+ 11,99°
[α] für Dunkelblau	+ 6,14°	+ 9,19°	+ 11,46°

Zur Erklärung des Wechsels der Rotationsrichtung kann man mit Landolt annehmen, daß die konzentrierten Weinsäurelösungen Molekülaggregate von linksdrehendem Bau enthalten, die beim Verdünnen, sowie Erwärmen immer mehr in rechtsdrehende Einzelmoleküle gespalten werden. *S.*

W. Fresenius. Über den Nachweis von Weinsteinsäure neben Oxalsäure[1]). — Nimmt man zur Abscheidung von Oxalsäure die Fällung derselben als Kalksalz in essigsaurer Lösung vor, so kann bei Gegenwart von Weinsteinsäure deren Kalksalz mitgerissen werden, so daß sie trotz des Vorhandenseins erheblicher Mengen unter Umständen ganz übersehen werden kann. Die Trennung von Oxalsäure und Weinsteinsäure auf diesem Wege ist also nicht zu empfehlen. *Kn.*

J. Wolff. Farbenreaktion zur Erkennung von Weinsäure und ihren Verbindungen[2]). — In einem trockenen Porzellanschälchen werden einige Centigramme Resorcin mit wenig Schwefelsäure erwärmt, bis sich Dämpfe bilden. Auf Zusatz von *Weinsäure* entsteht eine dunkelrote Farbe, die durch Hinzufügen von Wasser verschwindet. Oxalsäure, Citronensäure und deren Salze geben keine derartige Färbung. *Smdt.*

G. Lombard. Eine Modifikation der Kaemerschen Methode zur Analyse des Weinsteins[3]) — Nach Kaemer[4]) löst man den Weinstein mit Natronlauge, bringt auf ein bestimmtes Volumen, zersetzt in einem Teile davon den Weinstein mit Essigsäure, verdampft zur Trockne und behandelt dann mit konzentriertem Alkohol. Weit kürzer verfährt Verfasser folgendermaßen: Die betreffende Probe wird genau mit $^1/_2$-normal NaOH neutralisiert, die Lösung auf 200 ccm aufgefüllt, nach dem Durchschütteln filtriert und 20 ccm davon mit 1 bis $1^1/_2$ ccm Essigsäure und hierauf mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile 98grädigen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 33—35. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 263; Ref. Chem. Centr. 70, I, 569. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 123—126. — [4]) Daselbst 30, 748.

Alkohols und Äthers versetzt. Nach dem Durchschütteln und nach drei- bis vierstündigem Stehen wird vom Weinstein abdekantiert, derselbe rasch mit Alkoholäther gewaschen und wie gewöhnlich titriert. *Rh.*

E. Soldaini. Über Analysen von Weinstein und Weinhefen [1]). — Nach einer Beschreibung des im Handel vorkommenden weinsäurehaltigen Rohmaterials bespricht Verfasser die verschiedenen Untersuchungsmethoden, insbesondere die Verfahren von Klein, von Goldenberg-Géromont mit ihren Modifikationen und von Moszcenski. *Rh.*

Fr. Bullenheimer und E. Seitz. Über Kupferoxydalkalitartrate und Fehlingsche Lösung [2]). — Es existieren zwei Reihen von *Kupferoxydalkalitartraten*, nämlich *Monotartrate* mit 1 Cu auf 1 Mol. Weinsäure und *Ditartrate* mit 1 Cu auf 2 Mol. Weinsäure. *Kupferoxydnatriumditartrat*, $C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O$. 12 g Weinsäure, 16 g NaOH, 9 g Kupferhydroxyd und 30 g Wasser werden einige Zeit erwärmt, die dunkelblaue, filtrierte Lösung mit 120 ccm Alkohol (96 proz.) geschüttelt, die obere, sich abscheidende Schicht entfernt, die untere im Exsiccator verdunstet. Schön ausgebildete (monokline?) Kristalle von der Farbe des Kupfervitriols, die beim Aufbewahren klebrig und grünlich werden und sich bei stärkerem Erwärmen unter Bildung von Kupferoxydul und Kupfer zersetzen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. *Kupferoxydkaliumditartrat*, $C_4H_2O_6CuK_2 + C_4H_2O_6K_4 + 8H_2O$, wird ähnlich wie das vorige Salz dargestellt, von dem es sich durch größere Härte und dunkelblaue Farbe unterscheidet. *Kupferoxydkaliumnatriumditartrat.* Aus einer mittels 11 g Seignettesalz, 25 g heißem Wasser, 5 g Kupferhydroxyd, $3^1/_2$ g KOH und $2^1/_2$ g NaOH hergestellten Lösung kristallisiert gewöhnlich ein *Salz a)*, $C_8H_4O_{12}CuNa_4K_2 + 11H_2O$, das sich in der Größe und Farbe der Kristalle wenig vom Natriumsalz unterscheidet, bisweilen aber ein *Salz b)*, $C_8H_4O_{12}CuK_3Na_3 + 11H_2O$, in größeren, lebhaften, blauen, monoklin-sphenoïdalen Kristallen, für welche noch eine andere Darstellungsweise beschrieben wird. Es ist anzunehmen, daß die beiden letzten Salze in der Fehlingschen Lösung enthalten sind, da ihre Lösung ohne Zersetzung gekocht werden kann, während die Lösung des in der Fehlingschen Lösung meistens angenommenen Salzes, $C_4H_2O_6CuNa_2$, (das die Verfasser jetzt auch in festem Zustande mit 2 Mol. Wasser erhalten haben) beim Kochen Kupferoxyd abscheidet. Mit Ammoniak gelang nur die

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 186—193. — [2]) Ber. 32, 2347—2352.

Darstellung eines *Monotartrats*. Das *Cupritetraammoniumtartrat*, $C_4H_4O_6Cu(NH_3)_4 + 2H_2O$, wurde erhalten durch Lösen von Kupfertartrat in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak, Zusatz von wenig Alkohol und Kristallisieren im Eisschrank. Tiefblaue, fettglänzende, in Wasser leicht lösliche Schuppen. Ein basisches Salz, das *Kupferoxydcupritetraammoniumtartrat*, $C_4H_2CuO_6Cu(NH_3)_4$, wurde erhalten, indem eine aus 5 g Ammoniumtartrat, 6 g Kupferhydroxyd, 25 g Wasser und einigen Kubikcentimetern Ammoniak hergestellte und nach zwei bis drei Stunden filtrierte Lösung bis zur eben beginnenden Trübung mit einer Mischung von Methylalkohol und Ammoniak versetzt und dann kalt gestellt wurde. Lasurblaue, mikroskopische Rauten, die in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet werden müssen. *S.*

Orme Masson und B. D. Steele. Das blaue Salz der Fehlingschen Lösung und andere Cuprotartrate[1]). — Durch elektrische und chemische Versuche wurde festgestellt: Das blaue Salz enthält ein komplexes, negatives Radikal, das seinerseits Kupfer enthält; kein Teil des Kupfers spielt eine elektropositive Rolle; wenn der Strom die blaue Lösung passiert, wird Kupfer an der Kathode durch sekundäre Einwirkung der K-Ionen abgeschieden; die blaue Lösung kann durchaus neutral zu Lackmus dargestellt werden durch Einwirkung von Kupfertartrat und Alkali im Verhältnis von 5 KOH zu $4CuC_4H_4O_6$, und diese neutrale Lösung enthält $K_2C_4H_4O_6$, wie das blaue Salz; letzteres kann vollständig durch Fällung mit Alkohol gereinigt werden; nach dem Trocknen im Vakuum hat es die Zusammensetzung $K_3C_{12}H_9Cu_4O_{19} . 4H_2O$; durch doppelte Umsetzung kann man zu einer Reihe von Salzen der Schwermetalle gelangen, die als mehr oder weniger unlösliche, blaue, amorphe Niederschläge erhalten werden, von denen das Silber- und Bleisalz analysiert wurden; die diesen Kupfertartraten entsprechende freie Säure ist unbeständig und nicht zu erhalten; überschüssiges Alkali verwandelt das neutrale, blaue Cuprotartrat in ein stark alkalisches Salz, welches durch Alkohol isoliert werden kann. *Kn.*

Arthur Rosenheim und Hermann Itzig. Über einige komplexe Salze der Weinsäure und Äpfelsäure und ihr spezifisches Drehungsvermögen[2]). — H. Haedrich[3]) hat nachgewiesen, daß das ungewöhnlich hohe Drehungsvermögen der Boryl-, Arsenyl-

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 725—734; Chem. News 79, 236. — [2]) Ber. 32, 3424—3440; vergl. H. Itzig, Inaug.-Dissert., Erlangen 1899. — [3]) JB. f. 1893, S. 63.

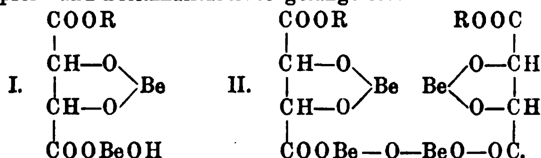
und Antimonyltartrate durch die in der Lösung vorhandenen komplexen Ionen bedingt ist. Auf derselben Ursache beruht der drehungssteigernde Einfluß der Borsäure auf Äpfelsäure, der molybdän- und wolframsauren Salze auf Tartrate, Malate und manche Zucker, sowie die analoge Wirkung von Uranylnitrat [1]). Kupferalkalitartrate sind auch in festem Zustande bekannt. Die Verfasser fanden, daß auch die *Alkaliberylliumtartrate* eine starke Drehung besitzen und daß die Berylliumsalze ein ausgezeichnetes Mittel zur Erhöhung der Drehung mancher optisch aktiver Körper sind. — I. *Berylliumweinsaure Salze.* A. Rosenheim und P. Woge [2]) haben zwei Reihen berylliumweinsaurer Alkalisalze beschrieben, nämlich *Diberylliumtartrate*, $R_2O . 4 BeO . 2 C_4H_4O_6 + x$ aq. [3]) und *Monoberylliumtartrate*, $R_2O . 2 BeO . 2 C_4H_4O_5 + x$ aq. Die Diberylliumtartrate werden durch vollständiges Sättigen siedender Lösungen von Alkalibitartraten mit frisch gefälltem Berylliumhydroxyd erhalten und kristallisieren schön. Die drei Salze, $KBe_2C_4H_3O_7 + 3 H_2O$; $NaBe_2C_4H_3O_7 + 4\,^1/_2 H_2O$; $(NH_4)Be_2C_4H_3O_7 + 4^1/_2 H_2O$, besitzen annähernd gleiche molekulare Drehung, die mit der Verdünnung nur wenig steigt, nämlich für das wasserfreie

	Kaliumsalz	Natriumsalz	Ammoniumsalz
$[M]_D$	217,4—225,3°	220,3—225,1°	236,0—247,1° [4]).

Die Salze enthalten hiernach ein komplexes Anion, das sehr beständig und keiner stärkeren hydrolytischen Spaltung unterworfen ist. Die *Monoberylliumtartrate* werden durch Kochen von Berylliumhydroxyd mit einer Lösung von 2 bis 3 Mol. Alkalibitartrat, Ausscheiden des überschüssigen Tartrats durch Konzentrieren und Eindampfen als glasige, zerspringende Masse erhalten. Ihre Formeln sind $K_2Be_2C_8H_8O_{13} + 2 H_2O$; $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13} + 2 H_2O$; $Na_2Be_2C_8H_8O_{13} + 3 H_2O$ [5]). Die beiden ersten besitzen die mole-

---

[1]) Walden, JB. f. 1897, S. 223. — [2]) JB. f. 1897, S. 786. — [3]) R = K, Na, NH_4. — [4]) Diese Zahlen sind auf Grund der Konstitutionsformel I berechnet. Die Zunahme $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ der molekularen Leitfähigkeit, welche für das Kaliumsalz = 20,3, für das Natriumsalz = 20,7 gefunden wurde, spricht allerdings für die verdoppelte Formel II, zu der auch Kahlenberg für die Kupfer- und Bleialkalitartrate gelangt ist:



— [5]) Konstitutionsformel wohl COOR—CH(OH)—CH(OH)—COO—Be—O—Be—OCO—CH(OH)—CH(OH)—COOR.

kularen, bei der Verdünnung konstanten Drehungen $[M]_D = 124{,}7$ bezw. $= 125{,}8^0$, enthalten also dasselbe komplexe, zweiwertige Anion, $Be_2C_8H_8O_{13}$. Die Änderung der molekularen Drehung des Weinsäureions durch Eintritt des Berylliums ergibt sich aus folgender Übersicht:

	Bitartrat	Tartrat	Mono-berylliumtartrat	Di-berylliumtartrat
Ammonium-	42,8	63,0	125,8	241,7
Kalium-	42,5	64,4	124,7	225,3
Natrium-	41,2	59,9	—	225,1

Berylliumtartrat. Außer dem von Atterberg beschriebenen, kristallisierten Salze, $BeC_4H_4O_6 + 3H_2O$, gibt es noch ein amorphes, $Be_3C_4H_2O_7 + 7H_2O$, das beim Verdampfen einer mit frischem Berylliumhydroxyd kochend gesättigten Lösung von Weinsäure als glasige Masse zurückbleibt. Es hat die molekulare Drehung $[M]_D = 171$ bis $176{,}8^0$ und ist wahrscheinlich als *Berylliumsalz* der *Diberylliumweinsäure* anzusprechen. — *Berylliumtraubensaure Salze.* Durch Behandlung von saurem Ammoniumracemat mit Berylliumhydroxyd wurden die den d-weinsauren Salzen ganz entsprechenden Salze, das *Ammoniumdiberylliumracemat*, $(NH_4)_2Be_2C_4H_2O_7 + 4^1/_2H_2O$, (kristallisiert) und *Ammoniumberylliumracemat*, $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{13} + 2H_2O$, erhalten. Sie waren optisch inaktiv, woraus folgt, daß Beryllium auf die Drehung l-weinsaurer Salze denselben Einfluß hat, wie auf d-weinsaure. II. *Berylliumäpfelsaure Salze.* Werden wie die entsprechenden Tartrate erhalten. Die *Diberylliummalate* kristallisieren schön. *Kaliumsalz*, $K_2Be_4C_8H_6O_{12} + 5H_2O$. *Natriumsalz*, $Na_2Be_4C_8H_6O_{12} + 7H_2O$. *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_2Be_4C_8H_6O_{12} + 4H_2O$. *Baryumsalz*, $BaBe_4C_8H_6O_{12} + 6H_2O$ oder $+ 12H_2O$, aus den Lösungen der Alkalisalze durch Chlorbaryum in seidenglänzenden Nadeln abgeschieden. Die Hg-, Pb-, und Ag-Salze sind amorph. Die *Monoberylliummalate* sind glasige Massen. *Ammoniumsalz*, $(NH_4)_2Be_2C_8H_8O_{11} + H_2O$. Die Änderung der Molekulardrehung $[M]_D$ zeigt die folgende Zusammenstellung [1]):

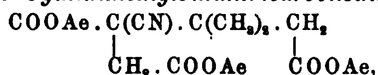
[1]) Die Drehung, welche durch die Konzentration nicht merklich verändert wird, ist auch hier auf die 1 At. K. u. s. w. enthaltende Menge berechnet, obwohl die Leitfähigkeitsbestimmungen dafür sprechen, daß die Diberylliummalate die Formel $R_2Be_4C_8H_6O_{12}$ besitzen.

	Bimalate	Neutrale Malate	Mono-beryllium-malate	Di-beryllium-malate
Ammonium-	— 9,89°	— 13,27°	— 106,3°	— 200,9°
Kalium-	— 9,68	— 14,26	—	— 198,9
Natrium-	— 10,02	— 14,31	—	— 202,2

III. Drehungsänderung wässeriger Lösungen optisch aktiver Körper bei Zusatz von Berylliumsalzlösungen. Bei Zusatz wechselnder Mengen Berylliumsulfat und Ätzkali zu Lösungen von *Weinsäure* trat das Maximum der Drehung bei dem durch die Gleichung $C_4H_6O_6 + 2BeSO_4 + 5NaOH = NaBe_2C_4H_3O_7 + Na_2SO_4 + 4H_2O$ ausgedrückten Verhältnis ein, welche den oben beschriebenen Diberylliumtartraten entspricht, ebenso für *Äpfelsäure* bei dem Molekularverhältnis $C_4H_6O_5 + 2BeSO_4 + 5NaOH = NaBe_2C_4H_3O_6 + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$, das den Diberylliummalaten entspricht. Bei *Weinsäuremonoäthylester* zeigte sich das Drehungsmaximum bei dem Molekularverhältnis $C_4H_5(C_2H_5)O_6 : 2BeSO_4 : 4KOH$. Auf die spezifische Drehung der Chinasäure, der d-Chlorbernsteinsäure, des Traubenzuckers haben Berylliumsalze keinen Einfluß. Hiernach bildet das Beryllium nur mit mehrbasischen Oxysäuren und ihren Salzen und Estern komplexe Verbindungen, deren Bildung mit starker Steigerung der spezifischen Drehung verbunden ist. Das Beryllium kann nicht durch Magnesium, Zink oder Cadmium ersetzt werden; die Salze dieser Metalle sind ohne Einfluß auf die Drehung der Weinsäure und Äpfelsäure. *S.*

J. Ulrich Kreis in München. Verfahren zur Darstellung von Weinsäurediphenylester. [D. R.-P. Nr. 101860] [1]). — Dieser *Weinsäurediphenylester* wird erhalten durch Kondensation von Weinsäure und Phenol mittels Phosphoroxychlorid. Derselbe kristallisiert in Nadeln, schmilzt bei 101 bis 102°; hat einen schwach aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Glycerin. Er soll bei Stoffwechselstörungen (z. B. Gicht) Anwendung finden. *Sd.*

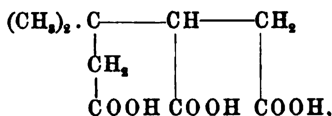
William Henry Perkin jun. und Jocelyn Field Thorpe. Versuche über die Konstitution der Isocamphoronsäure [2]). — Bei der Einwirkung von Bromessigester auf Natriumcyandimethylglutarsäureester entsteht *Cyandimethylbutantricarbonsäureester*,



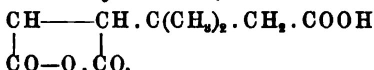
COOAe . C(CN) . C(CH₃)₂ . CH₂
CH₂ . COOAe   COOAe,

[1]) Patentbl. 20, 206. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 897—904.

der bei seiner Verseifung eine Säure von der Baeyerschen Isocamphoronsäureformel:



liefern müßte. Der Ester bildet ein farbloses Öl, Siedep. 223 bis 227° (25 mm), gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure Dimethylbutantricarbonsäure, kolophoniumähnliche Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden kann. Äthylester, farbloses Öl, Siedep. 303 bis 305°, 182 bis 183° (22 mm); Silbersalz, weißer amorpher Niederschlag; Calciumsalz, weißer, amorpher Niederschlag, leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser; Strychninsalz, kristallisiert. Beim Erhitzen der freien Säure unter vermindertem Druck bildet sie eine Anhydrosäure,



dickes, hellgelbes Öl, Siedep. 240 bis 242° (16 mm) erstarrt in der Kälte zu einem Harz, löst sich in Wasser unter Rückbildung der Säure. Die *Dimethylbutantricarbonsäure* von der Baeyerschen Isocamphoronsäureformel ist mit der Isocamphoronsäure nicht identisch. *Kn.*

Arthur Lapworth und Edgar M. Chapmann. Homocamphoron- und Camphononsäure [1]). — *α-Dibromcampher*, der durch die gewöhnlichen milden Oxydationsmittel wenig angegriffen wird, wird durch verdünnte Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat heftig beeinflußt. Die größere Menge der Substanz wird dabei zu Monobromcampher und zu Campher reduziert, während eine geringere Quantität in eine neutrale Nitroverbindung, $C_{10}H_{14}N_2O_6$, schöne, orthorhombische Prismen, Schmelzp. 93 bis 94°, umgewandelt wird. Eine noch kleinere Menge der Dibromverbindung wurde in eine Säure, $C_{10}H_{14}O_6$, übergeführt, die identisch gefunden wurde mit der von Forster durch Oxydation von Bromcamphorensäure mit verdünntem Permanganat erhaltenen Substanz. Verfasser schlagen für diese dreibasische Säure den Namen *Homocamphoronsäure* vor. Sie ist eine Tricarbonsäure mit offener Kette und ihre Konstitution muß durch eine von den zwei Formeln, $COOH.C(CH_3)_2.C(CH_3)(COOH).CH_2.CH_2.COOH$ oder $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH$, aus-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 986—1004; Chem. News 80, 9.

gedrückt werden, von denen die erstere die wahrscheinlichere ist. Homocamphoronsäure ist optisch aktiv; in zweiprozentiger wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -34{,}96^0$. Sie ist in Wasser ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in kleinen Prismen, die Wasser abgeben und je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 180 und 208° schmelzen. Die letztere Temperatur zeigt wahrscheinlich den richtigen Schmelzpunkt an. — *Anhydrohomocamphoronsäure*, $COOH.C_7H_{13}<^{CO}_{CO}>O$, wurde dargestellt durch Erhitzen der Säure oder durch Erwärmen derselben mit Acetylchlorid; Prismen, Schmelzp. 86 bis 87°; Anilidosäure, $(COOH)_2.C_7H_{13}.CO.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 98 bis 100°; Paratoluidosäure, $(COOH)_2.C_7H_{13}.CO.NH.C_7H_7$, Schmelzp. 163 bis 164°. — Beim Erhitzen der Anhydrohomocamphoronsäure auf 200 bis 260° spaltet dieselbe Kohlendioxyd ab und bildet eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_3$. Diese Substanz ist eine gesättigte cyklische Ketosäure von der Strukturformel:



und enthält also die Kohlenstoffatome in der von Bredt und Perkin für neun von den zehn in der Camphersäure enthaltenen Atome angenommenen Stellung. In der Tat ist die Substanz identisch mit einer von J. Walker als Nebenprodukt bei der Elektrolyse des Allocamphersäureäthylesters erhaltenen Ketosäure, was durch direkte Vergleichung mit dem Walkerschen Präparat sichergestellt wurde. Die Verfasser schlagen für die neue Säure den Namen *Camphononsäure* vor, Schmelp. 228°; Phenylhydrazon, farblose Nadeln, Schmelzp. 174°; Bromphenylhydrazon, durchsichtige Prismen, Schmelzp. 194 bis 195°; Semicarbazon, Nadeln, Schmelzp. 230 bis 232° unter Zersetzung. Bei sehr vorsichtiger Oxydation der Camphononsäure mit verdünnter Salpetersäure wird als anscheinend einziges Produkt Camphoronsäure erhalten. *Kn.*

D. C. Hanna und Edgar F. Smith. Beobachtungen über Derivate der Aconitsäure[1]. — Durch Erhitzen einer Mischung von 1 Tl. aconitsaurem Natrium oder besser freier Aconitsäure und 2 Tln. Phosphortrisulfid, Auffangen der Dämpfe in Wasser, Erhitzen des mit Ätznatron versetzten Wassers im Dampfstrom und Ausschütteln des Destillats mit Äther wird ein bei 225° siedendes Öl in kleiner Menge (0,7 g aus 90 g Aconitsäure) erhalten,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 381—383.

das mit dem von V. Meyer auf gleiche Art aus Citronensäure erhaltenen *Thiophten*, $C_6H_4S_2$, identisch ist. Die Pikrinsäureverbindung schmolz bei 133°. — Durch Erhitzen von (11 g) Citronensäuretriäthylester mit (4 g) Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 100° wurde *Aconitsäuretriäthylester* vom Siedep. 274 bis 275° (252° bei 295 mm Druck) erhalten und dadurch die Angabe von Conen[1]) bestätigt[2]). *S.*

Edmund O. Lippmann. Zur Kenntnis der d-Trioxyglutarsäure[3]). — Der Verfasser weist darauf hin, daß die von ihm[4]) unter den Zersetzungsprodukten konzentrierter, ganz schwach saurer Zuckerlösungen beim längeren Stehen in heißen Räumen beschriebene „*Trioxyglutarsäure*, $C_5H_8O_7$, vermutlich d-Trioxyglutarsäure, die bei 125° schmilzt, ungefähr $\alpha_D^{18} = +20{,}8°$ zeigt, weiße Kristalle bildet und ein *Baryumsalz* von der Formel $C_5H_6BaO_7$ liefert (bei 100° getrocknet)", offenbar identisch sei mit der jetzt von Ruff[5]) aus d-Arabinose erhaltenen d-Trioxyglutarsäure. *S.*

Augustin Durand. Über ein niederes Homologes der Citronensäure[6]). — Zur Darstellung einer solchen *Säure* von der Formel $C_6H_6O_7 = COOH.C(OH)COOH.CH_2.COOH$ geht man von der Natriumverbindung des Oxalessigesters, $C_2H_5.CO_2.CO.CH(Na)CO_2C_2H_5$, aus, die in absolutem Äther mit Cyankalium und reiner Salzsäure behandelt wird. Nach 24 Stunden vertreibt man den Äther, entfernt dann das Chlorammonium, erhitzt, um den Überschuß des letzteren zu beseitigen, neutralisiert mit Kalilauge, fällt mit Bleiacetat und zerlegt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Die Säure wird durch Ätherextraktion der konzentrierten, mit Sand vermischten Lösung entzogen. Über Schwefelsäure abgedunstet, liefert dann die ätherische Lösung einen hellgelben Sirup, der mit Kalkwasser neutralisiert, das Calciumsalz der Säure in Form von glänzenden, weißen Kristallen liefert. Dasselbe kristallisiert mit $5^1/_2 H_2O$, das Zinksalz bildet ein weißes Pulver. Analoge Versuche mit Mesoxalsäure und Methyloxalessigsäure sind im Gange. *Tr.*

Otto Ruff. Zur Kenntnis der Oxygluconsäure[7]). — Unter den Nebenprodukten, die bei der Oxydation des gluconsauren

[1]) JB. f. 1879, S. 663. — [2]) Die Behauptung der Verfasser, in Beilsteins Handbuch I, S. 817 sei die Conensche Verbindung als „identisch (?)" mit Citronensäuretriäthylester beschrieben, trifft nicht zu; es handelt sich dort nicht um Citronensäure-, sondern um Aconitsäuretriäthylester. — [3]) Ber. 32, 1213. — [4]) JB. f. 1893, S. 877. — [5]) Ber. 32, 550. — [6]) Compt. rend. 128, 1525—1527. — [7]) Ber. 32, 2269—2273.

Kalks zu d-Arabinose[1]) entstehen (sie enthalten auch noch etwa 60 Proz. des angewendeten Calciumsalzes im unveränderten Zustande) hat Verfasser sehr kleine Mengen einer *Oxygluconsäure* aufgefunden und in Form ihres *Calciumsalzes*, $(C_6H_9O_7)_2Ca + 3H_2O$, isoliert. Es wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser mit Tierkohle rein weiß erhalten, lößt sich in kaltem Wasser sehr wenig (1 : 600), in heißem beträchtlich mehr. Doch zeigt es große Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen. Vom Kristallwasser lassen sich bei 130° nur 2 Mol. ohne Zersetzung austreiben. In seiner kristallographischen Ausbildung zeigt das Salz vollkommene Übereinstimmung mit dem oxygluconsauren Kalk von Boutroux[2]). Auch das *Cadmium-* und *Bleisalz* stimmen mit den Angaben des letzteren überein. Die spezifische Drehung der freien Säure (Calciumsalz + HCl) war $[\alpha]_D = -12,8°$, während Boutroux — 14,5° angibt. Die Oxygluconsäure, welche W. Tiemann[3]) als Oxydationsprodukt der Gluconsäure durch Brom beschrieben hat, ist nach dem Verfasser im wesentlichen Gluconsäure, die durch Verunreinigungen, unter denen sich wahrscheinlich auch etwas Oxyketonsäuren finden, ein gewisses Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung erhalten hat. *S.*

Otto Ruff. Zur Darstellung der einbasischen Säuren der Zuckergruppe[4]). — Verfasser hat gefunden, daß die nach den Vorschriften von Kiliani zur Darstellung der einbasischen Säuren der Zuckergruppe erforderliche Menge Brom sich sehr einschränken läßt. Bei Anwendung von je 100 g Brom wurden aus 100 g Glucose bis zu 75 g *gluconsaurer* Kalk und aus 100 g Galactose 49,5 g *galactonsaurer* Kalk gewonnen. *S.*

Paul Mayer. Über die Phenylhydrazinverbindungen der Glycuronsäure[5]). — Die *Glycuronsäure*, welche Verfasser für seine Untersuchungen verwendete, wurde aus der Euxanthinsäure, einer gepaarten, aus Purrea arabica (Indischgelb) dargestellten Glycuronsäure, durch Spaltung mit 1 proz. Schwefelsäure gewonnen. Die Versuche des Verfassers zeigen, daß die Glycuronsäure mit dem Phenylhydrazin zwei verschiedene Verbindungen liefert, von denen die eine die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Hexosazons besitzt und die andere den Schmelzpunkt des Pentosazons zeigt. Erstere Verbindung entsteht aus 1 Mol. Glycuronsäure und 1 Mol. Phenylhydrazin in 50 proz. Essigsäure; sie bildet mikro-

---

[1]) Ber. 32, 550. — [2]) Ann. chim. phys. [6] 21, 565; JB. f. 1890, S. 1704; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1122. — [3]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 40, 787. — [4]) Ber. 32, 2273—2274. — [5]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 59—69.

skopische Nadeln, ist unlöslich in heißem Wasser und in kaltem, absolutem Alkohol, läßt sich aus verdünntem Alkohol umkristallisieren und zeigt den Schmelzp. 199 bis 205°, der sich durch wiederholtes Umkristallisieren auf 210 bis 217° erhöhen ließ. Die Lösung des Körpers in Eisessig dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Läßt man auf 1 Mol. Glycuronsäure 2 oder mehr Mol. Phenylhydrazin einwirken, so entsteht die zweite Verbindung vom Schmelzp. 159 bis 164°. Bei der Deutung einer aus Organen oder Organteilen erhaltenen Phenylhydrazinverbindung, welche nach allen ihren Eigenschaften als ein Hexosazon anzusprechen wäre, ist es also stets nötig, die Anwesenheit von Glycuronsäure auszuschließen, bezw. zu erweisen. Zum Nachweis der Glycuronsäure wird man sich mit Erfolg der von Allen und Tollens[1]) beschriebenen Orcinprobe oder des von C. Neuberg[2]) vorgeschlagenen Bromphenylhydrazins bedienen. *Min.*

Carl Neuberg. Über eine Verbindung der Glucuronsäure mit p-Bromphenylhydrazin[3]). — Die sonst schwer zu identifizierende *Glycuronsäure* läßt sich in Form einer *Verbindung mit p-Bromphenylhydrazin*, $C_{12}H_{17}N_2BrO_7$, nachweisen. Um diese zu erhalten, fügt man zu 250 ccm einer wässerigen Lösung der Säure mit einem Gehalt von etwa 2 g Glycuron (sic) eine zuvor zum Sieden erhitzte Lösung von 5 g salzsaurem Bromphenylhydrazin und 6 g Natriumacetat. Die hierdurch getrübte Flüssigkeit wird im Wasserbade wieder klar und scheidet nach fünf bis zehn Minuten hellgelbe Nadeln der neuen Verbindung ab, die sich beim Erkalten vermehren. Indem man das Filtrat von neuem bis zur Kristallbildung erwärmt, wieder abkühlen läßt und dies Verfahren wiederholt, kann man fast alle Glycuronsäure (80 bis 85 Proz.) als Hydrazinverbindung gewinnen, welche dann durch Auswaschen mit warmem Wasser, darauf mit absolutem Alkohol gereinigt wird. Aus 60 proz. Alkohol mehrmals auskristallisiert, schmilzt sie bei 236°. In heißem Eisessig und 60 proz. Alkohol ist sie ziemlich leicht, in sonstigen Solventien, besonders in der Kälte, schwer löslich. Ihre alkoholische Lösung dreht stark links. Ob die Verbindung ein Hydrazinsalz, ein wasserhaltiges Hydrazon oder ein wasserhaltiges Hydrazid ist, konnte nicht entschieden werden; da sie fuchsinschweflige Säure rötet, enthält sie wahrscheinlich noch die intakte Aldehydgruppe. Die Bülowsche[4]) Reaktion der Säurehydrazide gibt sie nicht. *S.*

---

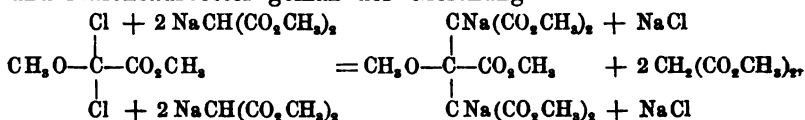
[1]) Ann. Chem. 260, 305; JB. f. 1890, S. 2137 f. — [2]) Vergl. das folgende Referat. — [3]) Ber. 32, 2395—2398. — [4]) JB. f. 1886, S. 1090.

A. Soldaini und E. Bertè. Über das Calciumcitrat und seine Analyse[1]). — Die Verfasser besprechen die Citronenindustrie Italiens und die Vorteile, welche der Export von Calciumcitrat an Stelle des Citronensaftes darbietet. Es entstehen jedoch viele, der Industrie nachteilige Streitfälle infolge des von verschiedenen Analytikern sehr verschieden gefundenen Gehaltes des citronensauren Kalks an Citronensäure. Die Ursachen dieser Differenzen, zu denen noch eine verschiedenartige Berechnung kommt, und die Mittel zur Abhilfe werden eingehend dargelegt. Der Gehalt an Citronensäure wird entweder nach der „Kalkmethode" oder nach der „Bleimethode" bestimmt. Erstere ist, weil schneller ausführbar, vorzuziehen. Es wird aber oft nicht genug beachtet, daß der citronensaure Kalk hygroskopisch ist. Das im Vakuum über Schwefelsäure oder auf dem Wasserbade vom hygroskopischen Wasser befreite Salz hat die Formel $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$. Es verliert die Hälfte des Kristallwassers zwischen 100 und 130°, den Rest erst bei 175 bis 185°. Statt das Salz zur Bestimmung in Calciumsulfat überzuführen, wird es besser direkt in Calciumoxyd verwandelt. Die Verfasser empfehlen folgende Methode. 1 g der aufs Feinste gepulverten Substanz wird mit 10 g warmem Wasser und 20 Tropfen Salzsäure (1,18) gelöst, nach dem Erkalten unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit etwa 20 ccm *n*/2 Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, 3 ccm Essigsäure zugefügt, filtriert und bis zum Aufhören der sauren Reaktion nachgewaschen. Das ganze Filtrat wird in der Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in 15 bis 20 ccm siedendem Wasser gut verteilt und auf einem aschefreien Filter im Wärmetrichter gesammelt, dann mit heißem Wasser systematisch gewaschen, so daß das gesamte Filtrat nicht mehr als 55 ccm beträgt. Das Filter samt Inhalt wird dann verascht und stark geglüht. Man berechnet am besten auf wasserfreie Citronensäure. Diese Methode ermöglicht auch die Auffindung von Verfälschungen durch Calciumoxalat oder -phosphat. *S.*

Richard Anschütz und Thomas Clarke. Über die Synthese der Methylocitronensäure aus Oxalsäure und Malonsäure[2]). — Der Dichloroxalsäureester, RCO_2–CCl_2OR, das einzige, bis jetzt bekannte Esterdichlorid, setzt sich mit Mononatriummalonsäure-

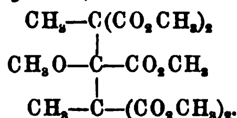
[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 489—497; Boll. chim. farm. 38, 441—447. — [2]) Ann. Chem. 306, 28—38; Anschütz schlägt vor, die an Stelle des Wasserstoffs alkoholischer Hydroxyle in Hydroxycarbonsäuren eingetretenen Alkyle durch ein eingehängtes „o" zu kennzeichnen.

methylester glatt um zu *α,α-Dicarboxymethylocitronensäuremethylat* und Malonsäureester gemäß der Gleichung



wenn man 1 Mol. des Esterdichlorids (im vorliegenden Fall Methylesterdichlorid) mit 4 Mol. Natriummalonsäureester in Äther 24 Stunden am Rückflußkühler kocht, bis sich der orangefarbene Niederschlag nicht mehr sichtlich vermehrt. Man saugt letzteren ab, wäscht mit Äther, trocknet im Vakuumexsiccator, vermischt ihn mit etwas Eis und zersetzt ihn mit konzentrierter Salzsäure, wobei die orange Farbe verschwindet. Der ausgeschiedene, anfangs halbfeste Ester, von dem 95 bis 98 Proz. der berechneten Menge gewonnen werden, kristallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol in prachtvollen, farblosen Kristallen des asymmetrischen Systems ($a:b:c = 0{,}52541:1:0{,}48504$; im Oktanten vorn oben rechts sind die Achsenwinkel $\alpha = 101^0\ 57'$, $\beta = 96^0\ 55'$, $\gamma = 87^0\ 40{,}5'$), die bei 66° ohne Zersetzung schmelzen. Der Ester löst sich leicht in kaltem Benzol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff, sowie in warmem Methyl- und Äthylalkohol (weniger in kaltem). Er zeigt große Neigung zur Überschmelzung und mischt sich geschmolzen in jedem Verhältnis mit Äther, in dem er sonst schwer löslich ist. Die methylalkoholische Lösung gibt mit Natriummethylat eine orangefarbene Mischung von der nach zweistündigem Stehen und Einengen unter geringem Druck durch trockenen Äther der *Dinatrium-α,α-dicarboxymethylocitronensäuremethylester* (dessen Formel obige Gleichung enthält), als gelber Niederschlag gefällt wird. Trocken bildet er ein orangegelbes, amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Er wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. Zur Gewinnung der freien *α,α-Dicarboxymethylocitronensäuren*, $CH_3O{-}C[CH(CO_2H)_2]_2CO_2H$, wird der Ester zur Vermeidung von Kohlensäureabspaltung mit nur einem Drittel mehr als der berechneten Menge zweiprozentiger Natronlauge so lange erwärmt, bis die orange Farbe eben verschwunden ist. Man setzt dann so viel Salzsäure zu, daß alles Natrium daran gebunden wird, verdunstet im Vakuum und zieht mit Äther aus. Die Säure kristallisiert aus Eisessig in sehr kleinen Kristallen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Eisessig, kaum in kaltem. Sie reagiert stark sauer und schmilzt bei 180 bis 185° unter Zersetzung. Der durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff erhaltene Methylester ist mit

obigem identisch. Das *Silbersalz*, $C_9H_5O_{11}Ag_5$, fällt aus der mit Ammoniak neutralisierten Säurelösung durch Silbernitrat als flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen aufbläht und verpufft. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_5O_{11})_2Ba_5$, wird analog erhalten; weißer Niederschlag. *Methylocitronensäure*, $CH_3O{-}C(CH_2CO_2H)_2CO_2H$, wird aus der vorstehenden Säure am besten erhalten durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und Verjagen der Salzsäure im Vakuum. Sie kristallisiert in sehr kleinen, gut ausgebildeten Kristallen, die bei 176 bis 178° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, heißem Eisessig (kaum in kaltem), unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin. Das *Silbersalz*, $C_7H_7O_7Ag_3$, ist ein amorphes Pulver, das erhitzt nicht verpufft; das *Baryumsalz*, $(C_7H_7O_7)_2Ba_3$, scheidet sich erst beim Erwärmen des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryumlösung aus. Das *Calciumsalz*, $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$, fällt schon aus der konzentrierten Säurelösung beim Erwärmen mit Chlorcalcium; kristallinisch, in Wasser wenig löslich. Der *Methylester*, $C_7H_7O_7(CH_3)_3$, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 163° (12 mm) und schwachem, ätherischem Geruch. Diesen Ester in Citronensäuremethylester umzuwandeln oder umgekehrt, gelang bis jetzt nicht. — Der Natriumdicarboxymethylocitronensäureester ist ein bequemes Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen. Man kann dazu direkt das noch mit Kochsalz gemischte Reaktionsprodukt von Dichloroxalsäureester auf Natriummalonsäureester verwenden. Wird dasselbe z. B. 12 Stunden mit Jodmethyl auf 100° erwärmt, so resultiert *α,α-Dimethyl-α,α-dicarboxymethylocitronensäuremethylester*,



$$\begin{array}{c} CH_3{-}C(CO_2CH_3)_2 \\ | \\ CH_3O{-}C{-}CO_2CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}(CO_2CH_3)_2. \end{array}$$

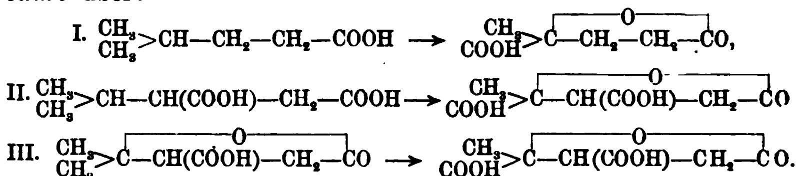
Dieser kristallisiert aus Methylalkohol in sehr schönen, durchsichtigen Kristallen, die scharf bei 100° schmelzen, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heißem Methylalkohol lösen. Er färbt sich mit Alkalien nicht orangegelb, weil ihm die durch Alkalimetalle ersetzbaren Wasserstoffatome fehlen. *S.*

J. Bredt und J. B. C. Kershaw. Einwirkung von Salpetersäure auf Säuren der Fettreihe, welche die Isopropylgruppe enthalten [1]. Dritte Mitteilung [2]. — Ebenso wie Isocapronsäure und Isocaprolacton [3] durch anhaltendes Erwärmen mit Salpetersäure

---

[1]) Ber. 32, 3661—3666. — [2]) Vergl. JB. f. 1881, S. 658; f. 1882, S. 796. — [3]) JB. f. 1881, S. 738.

zu γ-Carboxyvalerolactonsäure oxydiert werden (I), so geht auch die analoge zweibasische Pimelinsäure (II) und ihr Lacton, die Terebinsäure (III), bei 14 Tage und Nächte ununterbrochen fortgesetztem Erwärmen mit konzentrierter Salpetersäure (10 Tln., die allmählich auf 20 ergänzt werden) in *β,γ-Dicarboxyvalerolactonsäure* über:



Die β,γ-Dicarboxyvalerolactonsäure ist identisch mit dem von Rach[1]) aus dem Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureesters erhaltenen β,γ-Dicarboxyvalerolacton und liefert wie dieses bei trockener Destillation Pyrocinchonsäureanhydrid. Ihr *Diäthylester*, $C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$, aus dem Baryumsalz durch Alkohol und Salzsäuregas dargestellt, ist ein dickes, farbloses Öl vom Siedep. 175° (9 mm). *S.*

R. Blank und E. Samson. Eine neue Bildungsweise des Dicarbintetracarbonsäureesters[2]). — *Dicarbintetracarbonsäureester* wird sehr glatt aus Brommalonsäureester erhalten durch fünf Wochen langes Stehen und zeitweiliges Schütteln seiner ätherischen Lösung mit trockenem Kaliumcarbonat, schneller durch 20stündiges Digerieren seiner Lösung in Benzol mit trockenem Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade. Die Ausbeute nähert sich der aus der Gleichung: $2CHBr(COOR)_2 = (COOR)_2-C=C(COOR)_2 + 2HBr$ berechneten. Chlormalonsäureester reagiert ebenso, aber bedeutend träger. *S.*

W. Trevor Lawrence. β,β-Dimethylpropantetracarbonsäureäthylester[3]). — Meyenburg versuchte erfolglos, durch Kondensation von Isopropylenmalonester mit Natriummalonester den *β,β-Dimethylpropantetracarbonsäureester* darzustellen. Derselbe, $C(CH_3)_2.[CH(COO\,Äth.)_2]_2$, entsteht zwar in geringer Ausbeute, bei der Einwirkung von Isopropylenmalonester aus Aceton, auf Malonester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Er ist aber leicht zu erhalten durch Wechselwirkung zwischen molekularen Mengen Isopropylenmalonester und Natriummalonester in trockener ätherischer oder benzolischer Lösung. Die Mischung wird 24 Stunden gekocht, hierauf ein halbes Molekül Natriummalon-

---

[1]) JB. f. 1886, S. 1387 ff. — [2]) Ber. 32, 860. — [3]) Chem. News 79, 125.

ester zugefügt und das Kochen während weiterer 24 Stunden fortgesetzt. Nach der fraktionierten Destillation im Vakuum wird die Verbindung als eine dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, Siedep. 218° (14 mm). Die Hydrolyse mit alkoholischer Kalilauge führt zu *β,β-Dimethylpropantricarbonsäure*, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.CH.(COOH)_2$, Schmelzp. 172°, die Hydrolyse mit Schwefelsäure zu *β,β-Dimethylglutarsäure*, $COOH.CH_2.C(CH_3)_2.CH_2.COOH$, Schmelzp. 101°, von der auch das Anhydrid, Schmelzp. 123°, erhalten wurde. *Kn.*

Tierische und pflanzliche Fette, Wachsarten.

Allgemeines. — J. Freundlich. Ein Beitrag zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsäuren [1]). — Die Dalicansche Methode gibt besonders bei Fettsäuregemischen (vor allem bei Stearin) leicht unbefriedigende Resultate. Verfasser empfiehlt daher folgendes Verfahren, bei dem im ungünstigsten Falle Differenzen von nur 0,05 bis 0,1° auftreten. Man rührt mit dem Thermometer bei einer möglichst tief zu wählenden Temperatur, die aber sicher über dem Erstarrungspunkte liegt. Nun wird ganz kurz, etwa je zweimal, nach rechts und links gerührt, hierauf das Thermometer in Ruhe gebracht und das Verhalten des Hg beobachtet. Sinkt es, so wird wieder wie vorher gerührt, innegehalten und beobachtet. In dem Augenblick, wo das Quecksilberniveau 30 bis 40 Sekunden auf demselben Punkte der Skala stehen bleibt, rührt man etwas länger, im ganzen etwa 15- bis 25 mal, und betrachtet nun das Verhalten des Hg. Während des Rührens sinkt die Temperatur, um im Ruhezustande des Thermometers sofort zu steigen bis zu einem höchsten Punkt, bei dem das Hg drei bis fünf Minuten verharrt. Das ist der Erstarrungspunkt. Bei dieser Arbeitsweise vermeidet man den durch zu langes Rühren entstehenden Fehler wie bei der Dalicanschen Methode. *Rh.*

N. Chercheffsky. Elektrischer Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten und Wachsarten [2]). — Der Apparat besteht aus einer Röhre aus Neusilber, die mit einer Klemmschraube versehen in einer zweiten Neusilberröhre sich befindet und von dieser durch eine Ebonithülle isoliert ist. Das ganze System befindet sich an einem Metallarm, welcher längs der stählernen Stützstange gleitet. Der untere Teil der von der Ebonithülle umgebenen Röhre wird in die betreffende geschmolzene Fett- oder

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 1014. — [2]) Daselbst, S. 597.

Wachsprobe eingetaucht, und nach dem Festwerden der hängengebliebenen Fett- oder Wachsschicht wird er in ein langsam zu erwärmendes — die Temperaturerhöhung darf in der Minute 2° nicht überschreiten — Quecksilberbad eingesenkt. Wenn der Wachsüberzug geschmolzen ist, wird der Stromkreis durch das Quecksilberbad geschlossen, und ein Läutewerk zeigt das Ende der Untersuchung an. Der Apparat, der von Ch. Torchebeuf in Paris zu beziehen ist, gibt bis auf $^1/_{10}{}^0$ genaue Resultate. *Rh.*

Edwin Dowzard. Eine akustische Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten und Wachsen [1]. — Die durchaus nicht als originell beanspruchte Methode beruht auf zwei Platindrähten, die in Verbindung mit einer Batterie und einer elektrischen Klingel stehen, mit Fett oder Wachs überzogen und in Quecksilber getaucht werden, das allmählich erhitzt wird. Wenn das Fett schmilzt, wird der Stromkreis geschlossen und die Klingel ertönt. *Rh.*

F. Jean. Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten [2]. — Nach Besprechung der Methoden von Lesneur und Groley, Vandevyver, Dowzard schlägt Verfasser folgendes Verfahren vor. Man bildet an einem Platindraht eine Öse, füllt diese mit Fett, läßt vier Stunden kalt liegen, befestigt den Draht an einem Thermometer und taucht das Ganze in ein Becherglas mit destilliertem Wasser. Man beobachtet den Punkt, wo die Ränder des Tropfens durchsichtig werden, ferner den Punkt, wo der ganze Tropfen durchsichtig wird. Das Mittel beider Beobachtungen ist der mittlere *Schmelzpunkt des Fettes*. Bleibt die Substanz undurchsichtig, so bringt man etwas geschmolzenes Fett an einen geraden Draht, läßt erstarren, bringt dann den Draht in das Wasser und erwärmt. Als Schmelzpunkt gilt die Temperatur, bei welcher das am Draht haftende Fett sich an diesem emporzieht und auf der Wasseroberfläche ausbreitet. *Smdt.*

Augustus H. Gill und Israel Hatch jun. Die Temperatursteigerung beim Bromieren, eine Prüfungsmethode für Öle [3]. — 5 g Öl (10 g Talg oder Klauenfett, 2,5 g trocknendes Öl) werden in einem 25 ccm-Kolben mit Tetrachlormethan bis zur Marke aufgefüllt. 5 ccm dieser Lösung werden in ein Reagenzgläschen (10 cm lang und 2 cm Durchmesser) gebracht, das durch einen Kork in ein als Luftbad dienendes Becherglas von 5 cm Durchmesser eingehängt ist, das seinerseits wieder in einem Glase von

---

[1] Chem. News 79, 150—151. — [2] Ann. Chim. anal. appliq. 4, 331—334; Ref. Chem. Centr. 70, I, 973. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 21, 27—29.

10 cm Durchmesser hängt. Der Raum zwischen beiden Gläsern ist mit Baumwolle ausgefüllt. In das Öl wird ein Thermometer mit 0,2°-Teilung eingesetzt, und wenn die Temperatur konstant geworden, 5 ccm eines gleich warmen Gemisches von (frischem) Brom (1 Tl.) und CCl_4 (4 Tle.) an der Glaswand unter Vermeidung jeder Erschütterung herablaufen gelassen. Zum Vergleich dient sublimierter Campher, von dem 7,5 g bei gleicher Bromierung eine durchschnittliche Temperaturerhöhung von 4,2° geben. Diese Zahl gibt in die für die Öle gefundenen Temperaturerhöhungen dividiert die „spezifische Erwärmungszahl“ der Öle. Letztere liefert mit der Zahl 17,18 multipliziert — dieser Faktor ist durch Division verschiedener Jodzahlen mit der spezifischen Erwärmungszahl erhältlich — die Jodzahl des betreffenden Öles. Die folgende Tabelle enthält die in dieser Weise ermittelten Zahlen einiger Öle:

	Spezifische Erwärmungszahl	Jodzahl	
		berechnet	gefunden
Klauenfett	3,286	56,5	59,1
Talg	3,348	57,4	57,2
Prima Schweineschmalz	3,715	63,8	63,8
Spermacetiöl	4,191	72,1	73,2
Nr. 1-Schweineschmalz	4,096	70,3	73,9
Olivenöl	4,762	81,8	82,0
Cottonöl	5,667	97,3	103,0
Maisöl	6,381	109,5	107,8
Lebertran	8,002	137,4	135,0
Leinöl	9,049	155,6	160,0

Rh.

J. J. A. Wijs. Zur Jodadditionsmethode [1]). — Der Hauptvorgang bei dieser Bestimmung besteht in einer Addition der unterjodigen Säure an das Fett. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Konzentrationen der beiden reagierenden Körper bestimmt. Würde der Gehalt an titrierbarem Jod durch keinen anderen Vorgang beeinflußt, so brauchte man nur genügend lange Zeit stehen zu lassen, um die absorbierte Jodmenge genau zu bestimmen. Bei der v. Hüblschen und Wallerschen Lösung gehen aber schon in der Flüssigkeit selbst Umsetzungen vor sich, wodurch die Verhältnisse verschoben werden. Es läßt sich nach dem bisherigen Verfahren, mehrere Bestimmungen nebeneinander an-

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 5—11; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1128 ff.

zusetzen und das Jod nach verschiedenen Zeiten zurückzutitrieren, die notwendige Additionszeit nicht bestimmen, weil nicht bei allen Versuchen die Umstände gleich sind. Eine 16 Stunden alte v. Hüblsche Lösung wurde mit der Hälfte ihres Volumens Chloroform und dann mit dem Öl versetzt (Erdnußöl und Leinöl). In bestimmten Zeitintervallen wurden je 25 ccm entnommen und titriert. Die Geschwindigkeit der Abnahme an titrierbarem Jod ist zuerst sehr groß, fällt dann außerordentlich schnell und nimmt später wieder regelmäßig zu. Die Geschwindigkeit hatte ihren kleinsten Wert nach sieben Stunden. Bei einer fünf Tage alten Jodlösung wurde dieser kleinste Wert nach 24 Stunden erreicht. Versuche, die mit Wallerscher Lösung angestellt wurden, lieferten im wesentlichen ähnliche Ergebnisse. Bei Erdnußöl wurde die kleinste Geschwindigkeit nach 23 Stunden, bei Leinöl nach 48 Stunden gefunden. Verfasser schlägt, gestützt auf theoretische Erwägungen, vor, bei v. Hüblscher Lösung die zum blinden Versuch dienende Flüssigkeit am Anfang, bei Wallerscher Lösung am Ende des Versuches zu titrieren. Es wurden Versuche mit einer Lösung von Jodchlorid in Eisessig ausgeführt. Letzterer muß frei von oxydablen Substanzen sein und einen Gehalt von 99 Proz. haben. Die Lösung behält lange Zeit hindurch einen fast gleichmäßigen Titer. Das Chloroform wurde durch Tetrachlorkohlenstoff ersetzt. Die Jodaddition war bei dieser Lösung schon nach 15 Minuten (Erdnußöl) bezw. einer Stunde (Leinöl) beendet. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit dem nach dem v. Hüblschen Verfahren gewonnenen gut überein, während bei der Wallerschen Lösung niedrigere Werte gefunden werden. Bei der Untersuchung einer Anzahl ungesättigter Fettsäuren wurden, sofern diese rein waren, die theoretisch berechneten Jodzahlen nach dem Jodchlorid-Eisessigverfahren gefunden. *Smdt.*

J. Lewkowitsch. Über die Bestimmung der Jodzahl[1]. — Verfasser präzisiert die gegenwärtige Lage dieser Frage und bespricht insbesondere die Arbeiten von Wijs. Die Methode des letzteren gibt mit der v. Hüblschen übereinstimmende Resultate, vorausgesetzt, daß die letztere unter den richtigen Bedingungen, wie sie Verfasser und auch Wijs angegeben haben, angewandt wird. *Rh.*

Randolph Bolling. Haltbarkeit von v. Hübls Reagens[2]. — Verfasser verglich Lösungen, bereitet aus 25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid in 1 Liter 90 proz. bezw. absolutem Alkohol, auf ihre

---

[1]) Analyst 24, 257—259. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 213—214.

Haltbarkeit. Dabei ergab sich stets eine Veränderung der Lösung, doch wird sie anscheinend durch Verwendung von absolutem Alkohol oder durch Ausschluß von Luft und Licht verringert. Jedenfalls ist immer eine Kontrolle des Titers der Lösung vor dem Gebrauche erforderlich. *Rh.*

E. Louise. Nachweis und Bestimmung des freien Phosphors in Ölen und Fetten[1]). — Fügt man zu dem mit etwa dem 20-fachen Volumen Aceton verdünnten phosphorhaltigen Öl (süßem Mandelöl oder Lebertran) eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat, so entsteht ein sehr feiner schwarzer Niederschlag, der sich in der ganzen Flüssigkeit verbreitet und sie ebenfalls schwarz färbt. Die Menge des Niederschlages ist unter gleichen Versuchsbedingungen direkt proportional dem in dem Öle enthaltenen Phosphor. Zur Bestimmung selbst benutzt Verfasser zwei Silbernitratlösungen, eine 10- und eine 1proz. Eine bestimmte Menge Öl, etwa 5 g, wird in einem 100ccm-Kolben mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Man gießt je 100 ccm in zehn Proberöhrchen, gibt in das erste derselben mittels des Ducleauxschen Tropfenzählers einen Tropfen der 10proz. Silberlösung, filtriert und fügt zum klaren Filtrat von neuem einen Tropfen der Silberlösung. Entsteht wiederum ein Niederschlag, so fügt man in das zweite Röhrchen sofort zwei Tropfen der Silberlösung und fährt so fort, eventuell noch mit mehr Tropfen der Lösung, bis keine Reaktion mehr eintritt. Mittels der 1proz. Lösung bestimmt man dann die genaueren Zahlen und berechnet aus der Anzahl der verbrauchten Tropfen die Menge des Phosphors. Die Einstellung der Silberlösung erfolgt durch ein Öl von bekanntem Phosphorgehalt. *Rh.*

J. G. Annan. Apparat zur Verseifung von Fetten und Ölen u. s. w.[2]). — Der Apparat besteht aus einem Erlenmeyerkolben, durch dessen Korken ein Rohr geht ($^3/_8$ Zoll weit und 5 Zoll lang), das bis fast an den Boden des Kolbens reicht und als Kühler dient. Es trägt ein Seitenrohr, welches als Abfluß und ein Innenrohr, das als Zufluß der Kühlflüssigkeit dient. Die zweite kleinere Bohrung des Korken wird durch ein Stück Glasstab geschlossen, wenn die Luft aus dem Kolben verdrängt ist. Das in dem Kolben befindliche Fett und die Kalilauge werden alsdann stärker erhitzt und der Kühler in Tätigkeit gesetzt. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Theorie der Verseifung[3]). — Verfasser stimmt Geitel in der Annahme bei, daß die Hydrolyse der Fette

---

[1]) Compt. rend. 129, 394—395. — [2]) Chem. News 79, 51. — [3]) Daselbst 80, 252.

eine dimolekulare Reaktion ist. Die Existenz von Di- und Monoglyceriden in teilweise hydrolysierten Fetten folgert Verfasser aus dem Verhalten der Acetylzahlen. *Rh.*

Hans Kreis und Otto Wolf. Über die Verseifungsgeschwindigkeiten einiger Fette [1]). — Veranlaßt durch die Mitteilungen von Lührig [2]) berichten Verfasser über eigene Versuche aus dem Jahre 1897, wobei sie bei der kalten Verseifung nach Henriques die Verseifung nach bestimmten Zeitintervallen unterbrachen. Sie fanden, wie Lührig, daß Olivenöl, Butter und Rindsfett keine beträchtlichen Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten zeigten. Immerhin erfolgte die Verseifung des Rindsfettes am raschesten, während Olivenöl bis zur ersten Stunde langsamer, von da ab aber schneller als Butter verseift wurde. *Rh.*

W. Fahrion. Über die „innere Verseifungszahl" [3]). — Verfasser wendet sich gegen die Kritik von Lewkowitsch [4]) über die von ihm vorgeschlagene Konstante, die auf einer irrtümlichen Auffassung beruht. Die innere Verseifungszahl [5]) ist diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der in 1 g Fett enthaltenen, nicht flüchtigen und nicht oxydierten Fettsäuren notwendig sind. Die in üblicher Weise bestimmte Verseifungszahl — die Gesamtverseifungszahl — ist diejenige Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm KOH zur Sättigung der gesamten in 1 g Fett enthaltenen Säuren notwendig sind. Die innere Verseifungszahl ist natürlich kleiner als die Gesamtverseifungszahl. Die meist geringe Differenz zwischen beiden Zahlen wird bei Fetten, die viel flüchtige Fettsäuren enthalten, z. B. beim Butterfett oder bei solchen Fetten, die viel oxydierte Fettsäuren enthalten, z. B. bei geblasenen Ölen, beträchtlicher. Die vom Verfasser angegebene Untersuchungsmethode hat sich durchaus bewährt. *Rh.*

K. Farnsteiner. Versuche über den Nachweis und die Trennung einzelner ungesättigter Säuren der Fette [6]). — In den Speisefetten und Ölen kommen von den ungesättigten Säuren vor allem vor die Ölsäure, die Erukasäure, die Linolsäure und die beiden Linolensäuren. Zur Trennung und Identifizierung dieser Säuren schlug Verfasser folgende drei Wege ein. A. *Versuche zur Überführung der Ölsäure in Elaidinsäure durch salpetrige Säure und*

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 914—915. — [2]) Daselbst, S. 769. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1221. — [4]) Jahrb. Chem. 1898, S. 395. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 761; vergl. JB. f. 1898, S. 1137. — [6]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 1—27; vergl. JB. f. 1898, S. 1141

Trennung der Elaidinsäure von anderen ungesättigten Säuren. Das Bleisalz der Elaidinsäure ist im Gegensatz zum entsprechenden Oleat nur wenig löslich in Äther und Benzol. Versuche mit reiner Ölsäure, sowie mit Olivenöl ergaben, daß selbst, wenn ziemlich genau bemessene Mengen von Stickstoffdioxyd zur Einwirkung gelangten, die erhaltenen Resultate nicht konstant genug waren, um auf die Bildung der Elaidinsäure aus Ölsäure eine Methode zur quantitativen Bestimmung der letzteren zu gründen. 1 Gew.-Tl. Stickstoffdioxyd vermag etwa 17 Gew.-Tle. Elaidinsäure zu bilden. B. *Versuche zur quantitativen Bestimmung der Ölsäure.* Die Ölsäure läßt sich anscheinend von anderen ungesättigten Säuren auf Grund der Löslichkeit ihrer Barytsalze in Benzol, Petroläther und Äther leicht trennen. Da weiter die gesättigten Säuren, wie Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure sich mittels der Bleisalze von der Ölsäure leicht scheiden lassen, so lassen sich die Säuren der Fette in drei Gruppen einteilen, nämlich gesättigte Säuren, Ölsäure und sonstige ungesättigte Säuren, deren Barytsalze in Benzol u. s. w. löslich sind. In dieser Weise wurden Olivenöl, Erdnußöl, Schweinefett und Kakaofett auf ihren Gehalt an gesättigten Säuren, Ölsäuren und sonstigen ungesättigten Säuren untersucht, doch sind die erhaltenen Zahlen nur als annähernde zu betrachten. — Die Barytsalze der Fettsäuren lassen sich auch direkt durch Verseifen der Fette mit einer Lösung von Barythydrat bei viertelstündigem Erhitzen in einem Gemisch von gleichen Volumen Benzol und Methylalkohol erhalten. — C. *Versuche zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Linolsäure.* Die Versuche ergaben im allgemeinen dieselben Ergebnisse, welche Hazura und seine Mitarbeiter[1]) bei der Bromierung der flüchtigen Fettsäuren erhielten. Bei dieser Bromierung entstehen anscheinend einheitliche Bromide. Das Linolsäuretetrabromid ist in Petroläther sehr wenig löslich, doch nimmt seine Löslichkeit bei Gegenwart von Ölsäuredibromid zu. Die abgeschiedenen Bromide wurden durch ihren Schmelzpunkt oder durch Titration mit alkoholischem Kali und Phenolphtaleïn identifiziert. Auch Senföl enthält Linolsäure und Linolensäure. Letztere ist anscheinend ferner in Olivenöl und Rüböl vorhanden. Auch tierische Fette enthalten im Gegensatz zu Benedikt u. Hazura[2]) diese beiden Säuren. *Rh.*

A. Zega und R. Majstorović. Die Jodzahl der Fettsäuren[3]). — Bei Maisöl fanden Verfasser die Jodzahl der Fettsäuren zu

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **94**, 798; **95**, 463, 472, 1050; **97**, 158; **98**, 132, 181, 503. — [2]) Daselbst **98**, 503. — [3]) Chemikerzeit. **23**, 597.

90 bis 93 entgegen den Literaturangaben (110 bis 120). Zu den Bestimmungen benutzten Verfasser die bei der Bestimmung der Hehnerschen Zahl abgeschiedenen Fettsäuren, welche etwa 14 Tage lang in den Wägegläschen unter einer Glasglocke gestanden hatten. Versuche ergaben, daß die Fettsäuren bei langem Stehen, sowie je nach der Dauer und nach der Höhe des Erhitzens, ihr Jodadditionsvermögen zum Teil einbüßen. Bei Maisölfettsäuren nahm z. B. die Jodzahl in acht Tagen von 118,6 bis 102,3 ab. Bei Olivenölfettsäuren betrug die Jodzahl nach einstündigem Trocknen bei 100° 83,68, nach vierstündigem Trocknen, wobei die Temperatur bis 108° stieg, 70,89. Sesamölfettsäuren ergaben, eine Stunde getrocknet, bei 95° C die Jodzahl 112,2, nach vier Stunden, wobei die Temperatur bis auf 80° sank, 104,9; Cottonölfettsäuren eine Stunde bei 100° getrocknet, 106,9, vier Stunden bei derselben Temperatur getrocknet, 99,67. Verfasser folgern aus den Versuchen, daß die Jodzahlbestimmungsmethoden noch genauer zu präzisieren sind. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Der Wert der Acetylzahl in der Fettanalyse[1]. — In Ergänzung der früheren Mitteilung[2] berichtet Verfasser über die Bestimmung der Acetylzahl, wobei ein dreimaliges Waschen genügt, während ein weiteres Waschen zu einer geringen Dissoziation führt. Vom acetylierten Produkt werden 5 g verwandt. Das benutzte destillierte Wasser und auch das zur Destillation mit Wasserdämpfen bestimmte muß vor dem Versuche durch Aufkochen von Kohlensäure befreit werden. Zur Erleichterung der Abscheidung der unlöslichen Fettsäuren bei der Filtrationsmethode empfiehlt sich der Zusatz eines kleinen Überschusses einer genau gemessenen Menge Mineralsäure. Destillations- wie Filtrationsmethode geben nach den mitgeteilten Bestimmungen übereinstimmende Resultate besonders bei Gegenwart von nur geringen Mengen flüchtiger Fettsäuren. Bei größeren Mengen derselben empfiehlt sich die Destillationsmethode. Man fängt 600 bis 700 ccm des Destillates auf und erhält, indem man von der gefundenen „scheinbaren Acetylzahl“ den Wert der flüchtigen Fettsäuren abzieht, die „wahre Acetylzahl“. Bei geringen Mengen der flüchtigen Fettsäuren können dieselben vernachlässigt werden, doch ist das nicht statthaft bei Croton-, Palm-, Kokosnußöl und Butterfett; bei Cottonöl wechselt die Menge der flüchtigen Fettsäuren. — In den meisten Fällen wird die Differenz zwischen den Verseifungszahlen

---

[1]) Analyst 24, 319—330. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 16, 503; JB. f. 1897, S. 1319.

des ursprünglichen und des acetylierten Fettes einen Maßstab für die zu erwartende Acetylzahl geben; doch trifft dies z. B. beim Kastoröl nicht zu — seine Acetylzahl zeigt die Gegenwart von hydroxylierten Säuren, freien Alkoholen, oxydierten Fettsäuren und „unbekannten Säuren", ferner das Vorhandensein von „Mono- und Diglyceriden" an. Auch ranzige Fette unterscheiden sich anscheinend durch ihre höhere Acetylzahl von frischen Fetten, doch kommt Verfasser auf Grund seiner umfangreichen, durch Analysen belegten Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die von so verschiedenartigen Substanzen bedingte Acetylzahl nicht als Konstante gelten kann. *Rh.*

Otto Foerster. Zur Gewinnung von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten [1]). — Das Verfahren von Kreis und Wolf [2]) ist nach Verfasser zu umständlich und ungenau, und erhielt Verfasser nach seinem eigenen Verfahren [3]) höhere Ausbeuten. Zur möglichsten Reindarstellung der unverseifbaren Bestandteile aus dem mittels des Extraktionsapparates des Verfassers erhaltenen Extrakt dampft man zweckmäßig die durch Ausschütteln mit Wasser von Seife vollkommen befreite Ätherlösung ein und löst den Rückstand in siedendem Alkohol (80 vol.-proz.). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus 80 proz. Alkohol scheidet sich das Phytosterin farblos und vollkommen rein ab. *Rh.*

F. Wirthle. Über das „Vegetale" des Handels, sowie einige Bemerkungen über die Abscheidung von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten [4]). — Das Vegetale, eine gelbe, bei Laboratoriumstemperatur halbfeste Masse, die, einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, soll die festen Fette des Cottonöles enthalten. Dasselbe ergab die Jodzahl zu 89,24, die Verseifungszahl zu 196,1 und bei 25° eine Ablenkung von 63,3 Refraktometergraden. Eine Zumischung von Vegetale zu Schweinefett in beträchtlicheren Mengen ist daher nachzuweisen. Behufs Isolierung von Cholesterin und Phytosterin ist nach Verfasser das Kreissche [5]) Verfahren komplizierter als das Böhmersche. Bei letzterem genügt es, 25 g Fett statt 50 g anzuwenden, ferner empfiehlt sich ein etwas größerer Wasserzusatz zur alkoholischen Seifenlösung, als Böhmer angibt, sowie eine Behandlung des alkoholischen Eindampfrückstandes nach der zweiten Verseifung bei dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol mit etwas Tierkohle. Nur bei total verdorbenen, jahrelang auf-

[1]) Chemikerzeit. 23, 188. — [2]) Daselbst 22, 805; JB. f. 1898, S. 1148. — [3]) Chemikerzeit. 22, 421; JB. f. 1898, S. 1148. — [4]) Chemikerzeit. 23, 250. — [5]) Daselbst 22, 805; JB. f. 1898, S. 1148.

bewahrten Fetten gelang es nicht, aus 25 g Fett einen festen, kristallinischen Rückstand zu gewinnen. Auch ließ sich in keinem Falle aus der Kristallform des isolierten Cholesterins ein Ölzusatz nachweisen, trotzdem mehrere Fette mit ganz widerlichem Geruche unter den vielen untersuchten Proben Schweinefett sich befanden. *Rh.*

Hans Kreis und Ernst Rudin. Zum Nachweise des Phytosterins und Cholesterins in Fetten[1]). — Anstatt der von Kreis und Wolf[2]) angegebenen Arbeitsweise verfahren Verfasser in folgender Weise, wobei sie eine bessere Ausbeute erhielten. Die Verseifung von 50 g Fett erfolgt in der früher angegebenen Form; nach dem Verdampfen des Alkohols wird die Seife nach dem Lösen in Wasser und Fällen mit wässeriger Chlorkaliumlösung nach dem Abkühlen, Filtrieren und Abpressen fein gepulvert mit 100 ccm eines Gemisches gleicher Teile Alkohol und Äther eine Stunde lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Absaugen über Filtrierpapier wird mit 50 ccm Alkohol und Äther nachgewaschen, der Äther abdestilliert und nach Zusatz von 3 ccm 40 proz. Natronlauge und etwa 20 g Quarzsand zur Trockne verdampft. Nach einstündigem Aufenthalt im Trockenschrank wird der Rückstand eine Stunde lang im Soxhletapparat mit Äther extrahiert und aus Alkohol umkristallisiert. Nach dieser Methode erhielten Verfasser aus Cottonöl 0,148 g Phytosterin, aus Butter 0,1754 g Cholesterin, aus Schweinefett mit 5 Proz. Cottonöl 0,0768 g Cholesterin-Phytosterin; schließlich empfehlen Verfasser die Methode von Zetzsche[3]) als geeigneter gegenüber der Böhmerschen. *Rh.*

R. Heise. Über den Schmelzpunkt des Oleodistearins[4]). — Heise hatte angegeben[5]), daß im Fette von Stearodendron Stuhlmannii und in der Kokumbutter ein gemischtes Glycerid vorkommt, das er *Oleodistearin* nannte. Es ist ein einheitlicher Körper, der, aus Äther-Alkohol kristallisiert, bei 44 bis 44,5° schmilzt. Nach dem Umschmelzen zeigte es verschiedene Schmelzpunkte, und zwar wenn es langsam erstarrte, einen solchen von 37 bis 38°, wenn es schnell abgekühlt wurde, hingegen von 27 bis 28°. Daraufhin ist die Existenz des Oleodistearins als eines einheitlichen Körpers angezweifelt worden. Henriques und Künne[6]) haben aber die Verbindung auch erhalten und Deri-

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 986. — [2]) Daselbst 22, 805; JB. f. 1898, S. 1148. — [3]) Pharm. Centr.-H. 39, 877; JB. f. 1898, S. 1147. — [4]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 91—93. — [5]) Arbb. Kaiserl. Ges.-Amts 1896, S. 540. — [6]) Vergl. das folgende Referat.

vate derselben hergestellt; die bei 27 bis 28° schmelzende Modifikation fanden sie jedoch nicht. Verfasser hat eine Probe des von Henriques dargestellten Oleodistearins untersucht und hat wiederum die niedrig schmelzende Modifikation erhalten. Er gelangt zu ihr, indem er das geschmolzene Oleodistearin auf eine auf Eis liegende dünne Glasplatte tropfen läßt. Beim Aufbewahren ändert sich der Schmelzpunkt wieder. Dieses Verhalten ist ähnlich dem, wie man es beim Schwefel und beim Benzophenon beobachtet; eine labile Form geht in eine stabile über. Diese Umwandlung kann beim Oleodistearin schon durch Reiben mit einem Pistill bewirkt werden. Wird die labile Form sehr langsam erwärmt, so ist ihr Schmelzpunkt kein scharfer, weil der Übergang zur stabilen Modifikation schon vor dem Schmelzen eingeleitet wird. Von der Existenz beider Formen kann man sich auch dadurch überzeugen, daß man auf eine Glasplatte einen Tropfen geschmolzenen Oleodistearins bringt und langsam erstarren läßt. Dann legt man die Platte auf Eis und läßt neben dem ersten einen zweiten Tropfen schnell erstarren. Sie unterscheiden sich schon äußerlich durch Struktur und Oberflächenbeschaffenheit. Von den ungleichen Schmelzpunkten kann man sich durch gleichmäßiges Erwärmen der Platte überzeugen. *Smdt.*

Rob. Henriques und H. Künne. Über Oelodistearin und die Jodzahl[1]). — Verfasser haben die Angaben Heises[2]) über die Zusammensetzung des Mkanifettes und das Vorhandensein eines gemischten Glycerids, des Oleodistearins, bestätigen können. Nur beobachteten sie entgegen Heise, dessen Substanz wohl noch nicht genügend rein war, daß die kristallisierten Substanzen z. B. vom Schmelzp. 45 bis 46°, die vorher geschmolzen z. B. den Schmelzp. 39 bis 40° zeigten, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther wieder bei 45 bis 46° schmolzen. Das mehrmals aus Ätheralkohol umkristallisierte Glycerid vom Schmelzp. 46 bis 47° ergab die Jodzahl 28,6 bis 28,7 und die Verseifungszahl 189,7. Beim Umkristallisieren aus Lösungsmitteln, die Oleïn wesentlich leichter lösen als Stearin, wie aus absolutem Alkohol und Eisessig, änderten sich die Eigenschaften des gemischten Glycerides nicht. Das Oleodistearin ergab nun in Chloroformlösung mit überschüssiger v. Hüblscher oder Wallerscher Lösung fast quantitativ ein *Chlorjodoleodistearin*, $C_{57}H_{108}O_6 . JCl$, das auch beim Stehen einer ätherischen Lösung des Oleodistearins mit alkoholischer Chlorjodlösung sich bildet. Dasselbe ist dem Oleo-

[1]) Ber. 32, 387—394. — [2]) Arbb. Kaiserl. Ges.-Amts 1896, S. 540.

distearin äußerlich ähnlich, ist wie dieses leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester und Aceton, ziemlich schwer in Äther-Alkohol, nur sehr wenig löslich selbst in kochendem Alkohol. Es schmilzt bei 44,5 bis 45,5°, die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz bei 41,5 bis 42,5°, ist beständig gegen Licht und gegen die Einwirkung selbst kochender verdünnter Säuren. Beim 24-stündigen Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler wurde fast das ganze Jod, vom Chlor aber nur etwa ein Drittel abgespalten. Auch bei der Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 wird allmählich das Jod und wohl erst in zweiter Linie das Chlor eliminiert, entgegen der Annahme von Wijs[1]). Beim Kochen mit Anilin oder Chinolin entsteht Oleodistearin neben hauptsächlich jodwasserstoffsauren Chlor- bezw. chlorwasserstoffsauren Jodanilinen bezw. Chinolinen. Alkoholisches Ammoniak wirkt am Rückflußkühler nicht, im Rohr bei 100° nur wenig, bei 150° vollständig ein unter Bildung von Oleodistearin. Beim Einleiten der aus Nitrit und H_2SO_4 entwickelten roten Dämpfe in das geschmolzene Glycerid entsteht ein dem Oleodistearin äußerlich sehr ähnliches Elaïdodistearin vom Schmelzp. 61°, das mit Chlorjod bezw. v. Hüblscher Jodlösung ein Chlorjodelaïdodistearin vom Schmelzp. 57 bis 58° bildet. — Auch aus Butter, Leinöl und Elaïdin haben Verfasser kristallisierte Chlorjodadditionsprodukte gewonnen, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. *Rh.*

Wilhelm Knöpfelmacher. Methoden der quantitativen Fettbestimmung in Organen[2]). — Schon öfter ist die Beobachtung gemacht worden, daß aus Organpulver durch die einfache Ätherextraktion nicht alles Fett gewonnen werden kann. Selbst bei 1000 stündigem Ausziehen mit immer neuen Äthermengen enthielten die Extrakte noch Fett. Dormeyer hat deshalb angenommen, daß es sich um zweierlei Fett handle, von denen das eine im interstitiellen Bindegewebe, das andere in der Muskelfaser selbst vorhanden sei. Er schlägt vor, das Gewebe bei 50 bis 60° zu trocknen, zu pulvern, vier bis sechs Stunden lang mit Äther im Soxhletschen Apparat auszuziehen, den Rückstand mit Pepsinsalzsäure zu verdauen, zu trocknen und nochmals zu extrahieren. Voit[3]) hat dagegen den Einwand erhoben, daß zuviel Substanz verwendet werde, daß nicht genügend wasserfreies Material angewandt werde und daß bei dem wiederholten Pulvern nach dem Extrahieren die Substanz immer wieder Wasser anziehe, wodurch

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 1898, S. 277; Chem. Rev. 1898, S. 137; JB. f. 1898, S. 1131. — [2]) Österr. Chem.-Zeitg. 2, 122—124. — [3]) JB. f. 1898, S. 1149.

wasserlösliche Stoffe in den Äther mit übergehen. Selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln gelang es jedoch Voit nicht, durch 24stündige Extraktion alles Fett auszuziehen. Voit hat die Organe auf 78° erhitzt; dadurch sind die Eiweißkörper gefällt worden. Frank hat bei Untersuchungen von Organen auf Fett diese mit Alkohol behandelt, wodurch er dasselbe erreichte und zu einer größeren Menge Ätherextrakt gelangte. Bogdanow erhielt aus mit Äther extrahiertem Fleischpulver beim Kochen mit Alkohol noch bedeutende Mengen ätherlösliche Substanz. Nach des Verfassers Meinung ist die unvollständige Fettextraktion durch Äther als ein Vorgang physikalischer Natur aufzufassen. Fett und Eiweißkörper sind in den Organen in Form einer Lösung enthalten; Äther kann das Fett nur soweit ausziehen, als sein Lösungsvermögen für Fette das der Eiweißkörper übertrifft. Durch die Verdauung oder durch die Alkoholbehandlung wird Eiweiß als Lösungsmittel ausgeschaltet und der Äther kann mehr Fett lösen. Man muß also die Verdauungs- oder die Alkoholmethode anwenden; letztere (mit Alkohol vorbehandeln) ist zwar weniger genau als erstere, ist aber einfacher und liefert genügende Resultate. *Smdt.*

Theodor Methner. Untersuchungen über den Einfluß der Beschaffenheit des Äthers auf die Ergebnisse der Fettbestimmung in Futtermitteln [1]). — Verfasser hat den Einfluß von Alkohol und von Wasser im Äther auf die Ergebnisse der Fettextraktion bei Futtermitteln, namentlich Schlempe, bestimmt und gefunden, daß die Reinigung des käuflichen Äthers vom spez. Gew. 0,720 durch Ätzkalk für die Untersuchung der Handelsfutterstoffe genügend ist. Eine Behandlung mit Natriummetall erübrigt sich. *Rh.*

Frau Leclerc, geb. Louise Désirée Giraud, in Château de Bains, par Rollot, Somme. Verfahren zur Herstellung von Leuchtstoffen. [D. R.-P. Nr. 102238] [2]). — Durch Zusatz und Vermischen von alkoholischer Campherlösung mit den gewöhnlichen *Kerzenmassen* wird die Härte derselben und die Leuchtkraft der daraus hergestellten Kerzen erhöht. *Sd.*

Ernst Frank in Freiburg i. Br. Verfahren zur Herstellung indifferenter, unter 100° C konsistenter Salben. [D.R.-P.Nr.101689] [3]). — Bei 100° C sterilisierbare und unterhalb dieser Temperatur konsistente *Salbengrundlagen* werden erhalten durch Zusammenschmelzen von Verbindungen fester Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Arachinsäure mit Zink, Calcium, Magnesium und Aluminium) mit Fetten oder Ölen. Dieselben sollen gegen die

[1]) Chemikerzeit. 23, 37—38. — [2]) Patentbl. 20, 324. — [3]) Daselbst, S. 173.

menschliche Haut indifferent sein und in der Medizin und Kosmetik Verwendung finden. *Sd.*

Arthur Reichsritter von Stubenrauch in Rastatt i. B. Verfahren zur Herstellung wasserdichter Sprengstoffe. [D. R.-P. Nr. 104505][1]). — Die *Sprengstoffe* werden durch eine Mischung von Chlorschwefel mit Ölen oder Fetten, flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen oder deren Nitroderivaten wasserdicht gemacht. *Sd.*

Philipp Emanuel, Heinrich Wächter und Hans Zugt in Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Glanzwichse. [D. R.-P. Nr. 104749][2]). — Die *für Leder bestimmte Wichse* ist ein Gemisch einer Leimlösung mit isländischem Moos, Borax, Ricinusöl, Tran, Olivenöl und einem Farbstoff, welches zu entsprechender Konsistenz eingedampft wird. *Sd.*

Schmalz, Talg, Trane. — A. Prager. Zur Verfälschung von Schweineschmalz mit Baumwollsamenöl[3]). — Verfasser empfiehlt, neben der Bechischen und Welmansschen Probe noch folgende Prüfung vorzunehmen. Reines *Schweinefett* wird filtriert und mit dem gleichen Volumen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 geschüttelt; das Eintreten einer Braunfärbung macht das Schmalz einer Verfälschung verdächtig. Die Entscheidung muß die Phytosterinprobe bringen. Die Jodzahl allein ist nicht ausschlaggebend. *Smdt.*

A. Bömer. Über den Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett[4]). — In Ergänzung der früheren Mitteilungen[5]) verweist Verfasser auf Derivate von Phytosterin und Cholesterin, Ester der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure, deren Schmelzpunkte weit auseinander liegen. Mittels der Phytosterinprobe läßt sich unter Umständen noch 1 bis 2 Proz. Baumwollsamenöl im Schweinefett bestimmt nachweisen. Im übrigen sei auf das Referat im Jahresbericht für 1898 verwiesen. *Rh.*

A. A. Shukoff. Beiträge zur Einführung einer einheitlichen Bestimmung des Talgtiters[6]). — Die Verschiedenheit der Ergebnisse, welche bei Befolgung der drei gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung des *Talgtiters* nach Dalican, Norman-Tate und Wolfbauer erhalten werden, ist auf die verschiedene Art und Weise der Bestimmung der Erstarrungstemperatur der Fett-

---

[1]) Patentbl. 20, 708. — [2]) Daselbst, S. 756. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 416—417. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 46—48. — [5]) Daselbst, 1, 21, 81, 532; JB. f. 1898, S. 1142 ff. — [6]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 11—14.

säuren zurückzuführen; die Verseifung hingegen gelingt nach allen drei Methoden in gleich vollkommener Weise. Die beim Verseifen des Talgs gewonnnenen Fettsäuren müssen getrocknet werden, weil sonst zu niedrige Werte für den Talgtiter erhalten werden. Verschieden ist bei den drei Methoden die Menge der verwendeten Fettsäuren, die Größe des Gefäßes, sowie die Art und Weise des Durchmischens während des Erstarrens. Zur Vermeidung dieser Abweichungen sowie zur Ausschaltung der durch die Arbeitsweise bedingten persönlichen Differenz hat Shukoff folgendes Verfahren vorgeschlagen. In ein vom sogenannten Dewarschen Vakuummantel umgebenes Glasgefäß von bestimmten Ausmessungen werden 30 bis 40 g geschmolzene Fettsäuren eingegossen; mittels Korkstopfen wird ein in $^1/_5$-Grade geteiltes Thermometer eingesetzt. Von 5° oberhalb des erwarteten Erstarrungspunktes an bewegt man den Apparat stark und regelmäßig von oben nach unten schüttelnd und hört mit dem Schütteln erst auf, wenn der Inhalt deutlich trüb und undurchsichtig geworden ist. Die erhaltenen Werte decken sich mit denen, die nach der Wolfbauerschen Methode erhalten werden; der Vorzug des neuen Verfahrens besteht in der Ausschaltung des persönlichen Fehlers und darin, daß kleinere Mengen Fettsäuren gebraucht werden. Es soll sich auch besonders eignen zur Untersuchung der Paraffine. *Smdt.*

Alfred Smetham. Die Jodzahl von Handelstalgen[1]). — Zur Bewertung von Talg zur Kerzen- und Seifenfabrikation eignet sich die Jodzahl, die Verfasser nach Hübl unter Verwendung von absolutem Alkohol und durch mehrstündige Einwirkung der bis zum Gebrauch getrennt aufzubewahrenden Lösungen bestimmt. Bei 592 in England ausgeschmolzenen Talgproben ergab sich als Mittel die Jodzahl 42,8. *Rh.*

Joseph F. Geisler. Paraffin als Verfälschungsmittel von Oleomargarin[2]). — 5 bis 11,76 Proz. Paraffin konnte Verfasser in Oleomargarinproben beobachten. Ein solcher Zusatz bezweckt die Fettmischung homogener zu gestalten, die allgemeine Konsistenz und das Aussehen der Masse zu heben und sie butterähnlich zu machen. Ein Paraffinzusatz verrät sich durch die Erniedrigung des spezifischen Gewichts bis auf 0,9018 bezw. 0,8907 bei 100° F und durch die Reichertsche Zahl. Die durch Verseifen von 2,5 g des Fettes mit 20 ccm 80proz. Alkohol, der 1 g Kali gelöst enthält, gewonnene alkoholische Seifenlösung trübt sich nämlich auf Zusatz eines gleichgroßen Volumens Wasser bei

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **18**, 330—331. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 605—608.

Gegenwart von mindestens 2 bis 3 Proz. Paraffin. Durch abwechselndes Erhitzen und Abkühlen der Seifenlösung läßt sich ein großer Teil des Paraffins isolieren. Auch mikrochemisch läßt sich ein Paraffinzusatz erkennen, der übrigens hygienisch kaum ganz ohne Bedenken ist. *Rh.*

W. Fahrion. Zur Kenntnis der Trane[1]). — Im Verfolg früherer Untersuchungen[2]) bestimmte Verfasser zunächst die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Konstanten von verschiedenen Tranen:

Bezeichnung	Farbe	Jodzahl	Säurezahl	Innere Verseifungszahl	Hehnersche Zahl	Unverseifbares Proz.	Oxysäuren Proz.	Fettsäuren Proz.	Mol.-Gew. der Fettsäuren
Medizinaltran . .	hellgelb	166,2	1,8	181,9	96,49	0,78	0,23	95,48	294,1
Hellblank. Dorschtran	gelb	162,4	23,5	180,0	96,52	1,30	0,61	94,61	294,4
Brauner Lebertran (1896)	braun	140,6	30,9	174,2	95,46	1,50	1,29	92,67	298,2
Brauner Lebertran (1897)	braun	159,8	139,9	174,2	97,05	1,91	1,49	93,65	301,0
Sardinentran . .	gelb	191,7	19,2	185,2	95,60	0,48	0,61	94,51	285,7
„ . .	rot	167,9	21,7	177,2	96,55	1,01	1,35	94,19	297,7
„ . .	rötlich gelb	160,9	4,6	179,5	97,08	0,63	0,94	95,51	299,5
Stichlingstran . .	gelb	162,0	21,6	181,5	95,78	1,73	0,62	93,43	287,4
Häringstran . . .	gelbbr., trüb	123,5	44,6	178,5	95,64	0,99	1,59	93,06	291,9
Japantran	hellgelb	164,0	10,8	185,8	95,52	0,52	1,16	93,84	282,8
„	bräunl. gelb	157,6	34,2	189,1	96,58	0,67	0,75	95,16	281,7
„	hellgelb	135,7	12,3	181,4	97,04	0,82	0,41	95,81	295,7
„	rötlich gelb	108,5	34,5	180,0	95,82	0,86	0,62	95,34	296,6
„	gelb	100,1	28,2	183,8	96,51	0,79	0,49	95,23	290,2
Haifischtran . . .	hellgelb	138,6	8,2	175,1	97,26	1,68	0,18	95,40	305,1
Thunfischtran . .	dunkelbraun	155,9	34,6	177,0	95,79	1,00	3,11	91,68	290,0
Isländer Tran . .	rot	160,8	46,4	181,0	95,84	1,68	0,63	93,53	289,4
Neufundl. Tran .	hellgelb	149,0	1,4	195,9	95,83	0,29	0,29	96,25	285,3
Robbentran . . .	rotgelb	146,2	43,1	184,4	95,96	0,79	0,75	94,42	286,7
Walfischtran . .	rötlich gelb	116,2	49,5	184,9	96,70	0,69	0,57	95,44	289,0
„ . .	hellgelb	106,1	4,2	177,3	95,19	0,70	1,44	93,05	293,9
„ . .	rötlich gelb	105,8	51,4	176,7	96,49	1,77	0,39	94,33	298,9

Verfasser beschreibt das von ihm benutzte Analysenverfahren und bespricht näher die erhaltenen Konstanten. *Rh.*

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 161—163. — [2]) Daselbst, 17, 521, 684; JB. f. 1893, S. 721.

W. Fahrion. Über die Verseifungszahl der Trane[1]). — Die Verseifungszahl der Trane ist keine konstante Größe. Bei der kalten Verseifung sind wahrscheinlich von Einfluß die Temperatur, der Alkaliüberschuß und die Einwirkungsdauer der Lauge. Dies tritt besonders hervor bei Tranen mit hoher Jodzahl, wie z. B. *Stichlings-*, *Sardinen-* und *Robbentran*; solche mit niedriger Jodzahl, *Japan-* und *Walfischtran*, geben besser übereinstimmende Resultate. Dasselbe ist auch beim *Dorschlebertran* zu beobachten, trotzdem er eine hohe Jodzahl hat. Bei der warmen Verseifung spielt der Wassergehalt der alkoholischen Lauge eine Rolle. Mit steigendem Wassergehalt steigt die Verseifungsdauer und die Zahlen fallen zu hoch aus. Trane mit hoher Jodzahl, ausgenommen der Dorschlebertran, liefern zu hohe Verseifungszahlen, weil bei längerer Einwirkung von Alkali auf solche Trane flüchtige Fettsäuren mit niedrigem Molekulargewicht abgespalten werden. Daß dies der Fall ist, konnte bei einem Sardinen- und einem Stichlingstran nachgewiesen werden. Es wird empfohlen, die sogenannte innere Verseifungszahl zu bestimmen, wobei diese Fehlerquelle ausgeschaltet wird. Nach dieser Methode werden die nicht flüchtigen, nicht oxydierten Fettsäuren mittels Petroläther von den Oxysäuren, dann durch Erwärmen bis zum konstanten Gewicht von den flüchtigen Fettsäuren befreit. Um eine durch das Erwärmen auf 100° bedingte Fehlerquelle auszuschalten, empfiehlt es sich, die Fettsäurelösung in einer Platinschale auf dem Wasserbade einzudampfen und so zum konstanten Gewicht zu bringen; dieses tritt meist schon nach einer halben Stunde ein, vorausgesetzt, daß der Petroläther unter 75° siedet. Nach diesem Verfahren lassen sich auch wässerige Lösungen eintrocknen, wenn man zum Schluß wiederholt kleine Mengen starken Alkohol zusetzt. *Smdt.*

Henrik Bull. Zur Analyse von Tranen[2]). — Verfasser teilt die in Tranen vorkommenden Fettsäuren ein in a) solche, deren Kaliumsalze aus Alkohol kristallisieren, b) deren Natriumsalze aus Alkohol kristallisieren, c) deren Natriumsalze leicht löslich in Äther sind und d) den Rest der Fettsäuren. In dieser Weise wurde z. B. weißer Dorschlebertran zerlegt, und zwar enthält die erste Gruppe fast alle gesättigten Fettsäuren, ferner Säuren der Ölsäure, die zweite Gruppe außer diesen Säuren Säuren der Linolsäurereihe, die dritte Gruppe vorwiegend Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_2$. Zur weiteren Charakterisierung dieser Gruppen wurde in besonderer Weise mit überhitztem Wasserdampf fraktioniert

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 25—29. — [2]) Chemikerzeit. 23, 996.

destilliert. In fast allen untersuchten Tranen mit Ausnahme des Dorschlebertrans wurden Erukasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, und eine neue Säure, $C_{20}H_{38}O_2$, vom Schmelzp. etwa 20° aufgefunden. Diese beiden Säuren geben in Äther sehr wenig lösliche Bleisalze, während eine aus Lebertran isolierte neue Säure mit 21 C-Atomen der Ölsäurereihe vom Schmelzp. 24,5° ein in Äther leicht lösliches Bleisalz lieferte. In Heringsöl wurden zwei stark ungesättigte Fettsäuren, $C_{20}H_{32}O_2$ und $C_{24}H_{40}O_2$, nachgewiesen, deren spez. Gew. etwa 0,95 und deren Jodzahlen 344,5 und 279 betrugen. *Rh.*

Henrik Bull. Über die Bestimmung stark ungesättigter Fettsäuren in den Tranen[1]). — Verfasser verfährt dabei folgendermaßen: In einem etwa 200 ccm fassenden Erlenmeyerkolben werden genau 7 g Tran mit 25 ccm Natriumalkoholat (durch Auflösen von 23 g reinem Natriummetall in absolutem Alkohol und Auffüllen auf 1 Liter bereitet) eine halbe Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade unter zeitweiligem kräftigem Durchschütteln verseift. Nach etwa zweistündigem Stehen in geschlossener Flasche wird die mittels eines Spatels zu einem feinen Brei zerteilte Seifenmasse mit 144,2 ccm wasser- und alkoholfreiem Äther versetzt, die Flasche sogleich mit einem Gummistopfen verschlossen und in etwa halbstündigen Zwischenräumen mehrere Male kräftig geschüttelt. Man filtriert durch ein trockenes Filter mit etwa 150 mm Durchmesser, das sorgfältig bedeckt gehalten wird, und nimmt vom Filtrat etwa 100 ccm = 4 g Tran, da die ganze Flüssigkeitsmenge zu 175 ccm angenommen wird. Im Filtrat trennt man das fettsaure Salz vom unverseiften durch dreimaliges Ausschütteln im Scheidetrichter mit je 20 ccm Wasser. Da das Wasser die Seife teilweise dissoziiert, so muß etwas Phenolphtaleïn und vor jedem Ausschütteln etwas Alkali bis zur deutlichen alkalischen Reaktion hinzugefügt werden. Eine etwaige Emulsion wird durch Zusatz von möglichst wenig Alkohol oder einigen Tropfen alkoholischer Kalilauge aufgehoben. Aus der ausgeschüttelten ätherischen Lösung gewinnt man das Unverseifbare und aus dem wässerigen Auszug die freie Fettsäure. Das Trocknen nimmt Verfasser in einem gewogenen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt durch Evakuieren und gelindes Erwärmen (etwa 60 bis 70°) unter kräftigem Schütteln vor. Es dauert nur wenige Minuten und jede Oxydation der Fettsäure wird vermieden. — In einer Tabelle bringt Verfasser die Analysenresultate von 66 verschiedenen Tranproben, von denen bestimmt wurden: Säurezahl, Ver-

[1]) Chemikerzeit. 23, 1043—1044.

seifungszahl, Jodzahl, spezifisches Gewicht, das mit Natronlauge Unverseifbare, der Gehalt an Fettsäuren, deren Jodzahlen u. a. m. Die ausgeschiedenen Fettsäuren haben eine Jodzahl bis zu 350 und gehören bei den Dorschlebertranen durchschnittlich der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$ an. Die Trane enthalten sehr verschiedene Mengen dieser Säuren; so zeigen die Dorschlebertrane, besonders die hellen Sorten, mit Ausnahme der japanischen Sorten, einen hohen Prozentsatz, die Waltrane der nördlichen Meere dagegen auffallend niedrige Werte. — Zum Vergleich zieht Verfasser noch die Konstanten von raffiniertem Leinöl, von Olivenöl und Rapsöl heran. — Die obige Arbeitsweise auch auf die Kaliumsalze anzuwenden, gelang nicht, da ihre Löslichkeit bedeutend größer als die der Natriumsalze ist und in hohem Maße durch die Alkohol-, Glycerin- und Feuchtigkeitsmenge beeinflußt wird. *Rh.*

Erastus Hopkins, D. L. Coburn und Edw. Spiller. Analytische Untersuchung von Sodöl [1]). — Sogenanntes Sodöl oder Dégras wird meist aus Menhadenöl oder Lebertranen gewonnen, aber auch andere Öle und Fette werden dazu verwandt. Verfasser beschreiben die Hauptbestandteile desselben und die geeignetsten Methoden zur Ermittelung von Wasser, Öl, Seife, Hautfragmenten, Asche und Dégrasbildnern in demselben. Diese Bestandteile samt den üblichen Konstanten (Säure-, Äther-, Verseifungs-, Jod-, Reichert-Meisslsche Zahl, Unverseifbares u. s. w., ferner der Gehalt an Mineralsäuren, freien Fettsäuren) ergaben bei zwölf verschiedenen Proben untereinander sehr abweichende Zahlen, doch läßt sich durch eine vollständige Analyse, deren Gang Verfasser genau und in einzelnen Punkten abweichend von den Angaben in Benedikt und Lewkowitschs „Oils, Fats and Waxes" beschreiben, Sodöl leicht von anderen Ölen unterscheiden. *Rh.*

Milch, Butter, Käse. — H. Timpe. Gesetzmäßigkeiten in der Zusammensetzung der Kuhmilch und der Nachweis von Verfälschungen derselben [2]). — Ein Vergleich der Milch von Tieren verschiedenster Rassen und von der verschiedensten Zusammensetzung (21 Proben) ergab, daß, auf Milch berechnet, der Gehalt an Zucker von 4,41 bis 5,00 Proz., an Asche von 0,62 bis 0,78 Proz., an Fett von 1,03 bis 6,39 und an Proteïn von 2,37 bis 4,26 Proz. schwankt. Auf Trockensubstanz berechnet, schwankt der Fettgehalt von 12,19 bis 39,62, der Zucker von 29,27 bis 52,19, Asche von 4,71 bis 7,63 und Proteïn von 25,09 bis 27,97 Proz. Diese Verhältnisse zeigen sich bei fast allen bis jetzt veröffentlichten

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 291—300. — [2]) Chemikerzeit. 23, 1040—1043.

vollständigen Milchanalysen. Während die Schwankungen von Zucker und Asche gerade in der Konstanz hinsichtlich ihres Gehaltes in der Milch ihre Erklärung finden, beweist die Konstanz des Proteïns in der Trockensubstanz, daß der Proteïngehalt in der Milch fast ebenso kontinuierlich wie der Fettgehalt steigt, allerdings beträgt die Zunahme des Proteïns nur etwa ein Drittel der Fettzunahme. Die allgemeine Gleichung zwischen Fett und Proteïn lautet $P = 2 + 0{,}35\ F$, d. h. es ist die einer geraden Linie, welche die Ordinatenachse in der Entfernung zwei vom Nullpunkte schneidet und mit der Abszissenachse einen Winkel bildet, dessen Tangente $= 0{,}35$ ist, wenn die Abszisse den Fettgehalt, die Ordinate den Proteïngehalt bezeichnet. Die danach berechneten Proteïngehalte weichen von den analytisch bestimmten meist nur bis auf 0,05 Proz. ab. Aus diesen Beziehungen zwischen Fett und Proteïn ergibt sich die Annahme, daß das Fett und ein Teil des Proteïns gemeinsamen Ursprunges sind, d. h. wahrscheinlich durch Spaltung aus einer gemeinsamen Grundsubstanz entstehen, während der Rest des Proteïns sich unabhängig vom Fett bildet. Nennt man diesen Teil des Proteïns, der konstant 2 Proz. beträgt, „Proteïn-α“, den anderen „Proteïn-β“, so ergeben sich folgende Beziehungen: Asche, Zucker und Proteïn-α sind ihrer Menge nach in der Milch annähernd konstant, während das Fett und Proteïn-β größeren Schwankungen unterworfen sind. Letztere aber stehen zueinander in dem Verhältnis Proteïn-$\beta = 0{,}35$ Fett. Diese Zahlenbeziehungen gelten aber nur für Milch, die unter normalen Verhältnissen von Tieren bei normaler Fütterung gewonnen wird. Sie verändern sich bei krankhaften Zuständen und bei außergewöhnlicher Fütterung. So war z. B. beim Mastvieh der Fettgehalt erheblich höher, als dem Proteïngehalt unter normalen Umständen entsprach. Die Differenz zwischen dem analytisch gefundenen und dem berechneten Proteïn ist stets negativ, und zwar bis — 0,32 Proz. Die einseitige Erhöhung des Fettgehaltes in der Milch muß als eine Art Krankheitserscheinung oder doch wenigstens als anormal betrachtet werden. In Bestätigung dieser Auffassung stieg auch bei einigen ausgesprochenen Krankheiten, wie Klauenseuche, Magenkatarrh, der Fettgehalt der Milch bedeutend, um bei eintretender Genesung wieder das normale Verhältnis zu zeigen. Der Zuckergehalt blieb übrigens selbst in der Milch der erkrankten Tiere in gleicher Weise konstant, wie unter normalen Verhältnissen. Auch die Versuche von Landbeck (Einfluß einer proteïnreichen Nahrung auf die Ausscheidung von Fett und Stickstoff

in der Milch der Kühe, Leipzig 1897) bestätigen, daß zwar durch plötzliche außergewöhnliche Einwirkungen die Gesetzmäßigkeiten in der Milchsekretion gestört werden können, daß dieselbe aber unter beständigen Verhältnissen, bei gesundem Vieh, ganz normal verläuft. — Diese Beobachtungen verwendet Verfasser nun zur Beurteilung von Milch. Für eine käufliche Milch, d. h. also eine Mischmilch, wird der Proteïngehalt von dem hierfür berechneten Werte kaum jemals um mehr als 0,06 Proz. abweichen, während der Gehalt an Zucker und Asche sich innerhalb der erwähnten Grenzen von 4,4 bis 5 Proz. bewegt. In der Praxis würde man folgende Verhältnisse zu unterscheiden haben: 1. *Zucker und Asche normal.* a) Proteïndifferenz in den Grenzen $\pm$ 0,06. Eine Verfälschung ist nicht nachweisbar. b) Proteïndifferenz, größer als $+$ 0,06. Entrahmung. Der ursprüngliche Fettgehalt $F = \frac{P - 2}{0,35}$, c) Proteïndifferenz, größer als 0,06. Die Milch ist künstlich mit Fett angereichert (Sahne). 2. *Zucker und Asche sinken bis auf oder unter das Minimum.* Unter Annahme eines mittleren Zuckergehaltes von 4,7 Proz. berechnet man nach der Gleichung $x = 4,7\, F'Z$ den Fettgehalt und nach der Gleichung $y = 4,7\, P/Z$ den Proteïngehalt vor der Wässerung. a) Stehen die so berechneten Mengen von Fett und Proteïn annähernd in der durch die Gleichung $P = 2 + 0,35\, F$ gegebenen Beziehung, so hat einfacher Wasserzusatz stattgefunden und die auf 100 Tle. Milch zugesetzte Wassermenge berechnet sich sodann wegen der Schwankungen im Zuckergehalte sicherer nach der Formel $W = \frac{- D\, 100}{P - 0,35\, F}$. b) Findet diese Beziehung zwischen Fett und Proteïn nicht statt, sondern ist D positiv, so hat außer einem Wasserzusatze noch Entrahmung stattgefunden, deren Größe sich dann auf die bereits mehrfach erwähnte Weise berechnen läßt. *Rh.*

H. Droop Richmond. Die Zusammensetzung von Milch und Molkereiprodukten[1]). — Verfasser gibt Durchschnittswerte der im Jahre 1898 im Laboratorium der *Aylesbury Dairy Company* analysierten Milchproben (29707 an Zahl), die im wesentlichen denen der früheren Jahre entsprachen. Die Formel von Vieth über das Verhältnis von Zucker, Proteïn und Asche 13:9:2 bestätigt Verfasser, da er das Verhältnis 12,8:9,3:2 fand. Dagegen ist die Hypothese von Storch[2]) über die Einhüllung der Milch-

[1]) Analyst 24, 197—201; vergl. JB. f. 1898, S. 1161. — [2]) Analyst 22, 197; JB. f. 1897, S. 2768.

kügelchen von einem eiweißartigen, milchzuckerfreien Mucoid, kaum haltbar. Denn in Sahne, die danach weniger Milchzucker enthalten müßte, wurde etwa dieselbe Menge an Milchzucker gefunden, wie in Magermilch. Verfasser teilt sodann noch Analysen verschiedener Buttersorten mit; eine derselben ergab sogar die niedrige Refraktometerzahl 4,38 bei 35° und die Reichertsche Zahl 15,8. Schließlich berichtet Verfasser noch über die Zusammensetzung von sogenanntem Zentrifugenschlamm. *Rh.*

L. de Koningh. Notizen über Milchanalysen[1]. — a) *Untersuchung von saurer Milch.* Diese wird nach folgendem Verfahren ausgeführt. Zu 95 ccm oder einem Vielfachen davon saurer Milch gibt man 5 ccm einer Sodalösung, die das spez. Gew. 1,03 hat und bestimmt das spezifische Gewicht des Gemisches. Wenn dasselbe ganz in der Nähe bei 30° liegt, so kann diese Zahl sofort verwandt werden; wenn dasselbe aber weit unter oder über 30 liegt, so zieht man von dem gefundenen spezifischen Gewicht 1,5 ab und dividiert die Differenz durch 0,95. Wenn statt 5 ccm 10 oder 15 ccm Sodalösung nötig waren, zieht man 3 oder 4,5° ab und dividiert durch 0,9 oder 0,85. Es ergab sich eine konstante Erniedrigung des spezifischen Gewichts um 0,8°, vielleicht infolge Ausscheidung von Phosphaten, so daß Verfasser diese Zahl addiert, um das wahre Gewicht der sauren Probe zu erhalten. — b) *Bestimmung von Rohrzucker.* Durch Zusatz von Zuckerlösungen gelingt es geschickten Fälschern, leicht über die Beschaffenheit schlechter Milch die Konsumenten zu täuschen, zum Nachweis von Rohrzucker hat sich das Verfahren von Cotton[2] nach Untersuchungen des Verfassers bewährt, und zwar verwendet Verfasser zu dieser Farbenreaktion (Bläuung) 2 ccm einer gesättigten Molybdatlösung und 8 ccm HCl (1 : 8) und stellt fünf Minuten in Wasser von 80°. — c) *Nachweis von Borsäure*: Statt eine größere Menge Milch einzudampfen, kocht Verfasser 100 ccm Milch in einem geräumigen Becherglase schnell auf und versetzt mit 8 ccm Salpetersäure, bei Magermilch mit 6 ccm. Nach dem Filtrieren der erkalteten Milch wird das Filtrat, auch wenn es noch trübe, nach Zusatz von 0,125 g Na_2CO_3 in einer geräumigen Platinschale verascht, und die wasserlösliche Asche auf Borsäure geprüft. Um die Asche völlig frei von Phosphaten zu erhalten, genügt es, vor dem Zusatz der Soda zu der heißen Lösung zwei Tropfen einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium und dann etwas Ammoniak zuzusetzen. *Rh.*

---

[1]) Analyst 24, 142—146. — [2]) Daselbst 23, 37; JB. f. 1897, S. 1347.

Edwin Ackermann. Über den Wert der Fleischmannschen Formel für die Milchanalyse[1]). — Wie vielfache Versuche gezeigt haben, stimmen die nach der *Fleischmannschen Formel* berechneten Werte gut mit den auf analytischem Wege erhaltenen überein. Die größten Unterschiede bei der Trockensubstanzermittelung betragen 0,3 Proz. Man verwendet daher die Formel, die eine Kontrolle der Trockensubstanz- und Fettbestimmung sowie des spezifischen Gewichts gestattet, mit Vorteil zur Prüfung der Milchanalysen. *Smdt.*

Fielding Lewis Taylor. Allgemeine Formeln für Veränderung der Milch[2]). — Um ein Gemisch von Wasser, Rahm und Milch unter Zugabe von genügendem Milchzucker mit einem bestimmten Gehalt an Fett, Proteïn und Zucker herzustellen, entwickelt Verfasser folgende Formeln. Sei F der gewünschte Gehalt an Fett, P der an Proteïn, S der an Zucker, X die betreffende Menge Milchzucker, M die Milch, C der Rahm, W das Wasser, a, a' das Verhältnis von Fett in Rahm und Milch, b, b' das entsprechende bekannte Verhältnis des Prozentgehaltes an Proteïn in Rahm und Milch, c, c' ebenso das von Zucker in Rahm und Milch, so ist

$$Q X P = b' M + b C$$
$$Q X F = a C + a' M$$
$$\frac{S X Q}{100} = \frac{c' M}{100} + \frac{c C}{100} + X,$$

daher:

$$M = \frac{1}{b'} (Q P - b C) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$C = \frac{Q (b' F - a' P)}{a b' - a' b} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$X = \frac{S x Q - (c' M + c C)}{100} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

$$W = Q - (C + M) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Wenn man setzt $b = b'$ und $c = c'$, so ist

$$M = \frac{Q x P}{b} - C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$C = \frac{Q (F - P)}{a - a'} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

---

[1]) Milchzeit. 27, 770. — [2]) Pharm. J. 62, 303.

$$X = \frac{S x Q - c (M + C)}{100}, \quad M + C = \frac{Q P}{b} \quad . \quad . \quad (3)$$

$$X = \frac{B S x Q - c Q x P}{100 b}.$$

Wenn $b = c$, so ist $X = \frac{Q (S - P)}{100}$. *Rh.*

J. Kozai. Beiträge zur Kenntnis der spontanen Milchgerinnung[1]). — Die Untersuchungen erstrecken sich darauf, die Natur der bei der *spontanen Milchgerinnung* auftretenden *Milchsäure* festzustellen und den Einfluß der verschiedenen Bakterienarten auf die Milchsäurebildung zu studieren. In spontan geronnener Milch entsteht entweder Rechtsmilchsäure oder inaktive Milchsäure, oder ein Gemisch beider. Bei Zimmerwärme entsteht in der Regel Rechtsmilchsäure, bei Brutwärme inaktive Säure. Als Erreger der Milchsäurebildung sind zu unterscheiden Bacillus acidi paralactici (Rechtsmilchsäure), Bacillus acidi laevolactici Halensis (Linksmilchsäure), Micrococcus acidi paralactici liquefaciens Halensis (Rechtsmilchsäure). Am häufigsten findet sich Bacillus acidi paralactici vor, der bei Zimmerwärme vorzugsweise die Milchsäuregärung hervorruft. Bei höheren Temperaturen beteiligen sich auch die beiden anderen Arten. Die Entstehung der inaktiven Säure ist nur auf das Zusammenwirken des Bacillus acidi laevolactici mit dem Bacillus acidi paralactici zurückzuführen. Die Ernährungsverhältnisse der Milchsäureerreger sind ohne Einfluß auf die Natur der gebildeten Säure. *Smdt.*

Th. Bokorny. Über den Einfluß einiger Substanzen auf die Milchgerinnung[2]). — Verfasser hat experimentell den Einfluß verschiedener Bakterien- und Pilzgifte auf die Milchsäurebazillen festgestellt, indem er Milchproben, die mit bekannten Mengen der Stoffe versetzt waren, in Brutöfen mit einer Temperatur von 26 bis 27° stellte und beobachtete, wie lange die normal binnen 24 Stunden eintretende Gerinnung und Säuerung dadurch verzögert wurde. Geprüft wurden Terpentinöl, Menthol, Eugenol, Zimtaldehyd, p- und o-Oxybenzaldehyd, p- und m-Oxybenzoësäure, p- und o-Kresol, Paraldehyd, Salicylaldehyd, Carvol, Cuminol, o-Oxybenzoësäure, Heliotropin, Formaldehyd, Silbernitrat, salzsaures Hydroxylamin, Borsäure, Borax, Natriumcarbonat, Ätzkalk, Wasserstoffsuperoxyd. *Smdt.*

---

[1]) Zeitschr. Hyg. 31, 337—376. — [2]) Milchzeit. 27, 769—770.

R. W. Raudnitz. Über sogenannte Fermentreaktionen der Milch. Vorläufige Mitteilung [1]). — Die Fermentreaktionen sind auf unbekannte Körper zurückzuführen, die durch Kochen zerstört werden. Die verschiedenen Milcharten verhalten sich gegenüber gewissen Reagentien, z. B. Guajactinktur, nicht gleich. Fällt man die Bestandteile der Kuhmilch aus und löst die Fällungen wieder, so bleibt die Guajacreaktion aus oder tritt ein, je nach dem verwendeten Fällungsmittel. Die auf Wasserstoffsuperoxyd wirkende Substanz ist verschieden von der die Guajacreaktion gebenden. *Smdt.*

E. G. Clayton. Notiz über Borsäure in der Milch [2]). — Von 403 Proben in den Jahren 1893 bis 1898 enthielten 164 = 40,6 Proz. Borsäure, doch nahm die Zahl der damit versetzten Milchproben in diesen Jahren stetig ab, von 62,2 Proz. im ersten Jahre (1893) bis zu 14,7 Proz. im letzten (1898). *Rh.*

Alex Leys. Die Alkalichromate in ihrer Verwendung als Konservierungsmittel für die Milch; ihr Nachweis [3]). — Man verdampft zum Nachweis des Chromats, dessen Zusatz zur Milch durch die Färbung nur selten verraten wird, 100 bis 150 ccm der Milch, verascht den Rückstand, nimmt ihn mit einigen Cubikcentimetern destillierten Wassers auf, filtriert und erhält bei Gegenwart von Chromat ein gelbes Filtrat. Dasselbe gibt: a) beim Versetzen mit konzentrierter HCl, die mit einigen Tropfen einer Lösung von Indigkarmin versetzt ist, unmittelbar eine Entfärbung; b) mit einer Lösung von Anilin und käuflichem Toluidin in überschüssiger Essigsäure bei kurzem Kochen eine fuchsinrote Färbung, und c) mit H_2O_2 die bekannte flüchtige Blaufärbung der Überchromsäure. — Die Milchasche bildet, mit konzentrierter H_2SO_4 aufgenommen, bei Gegenwart von Chromat eine gelblich rote Lösung und zeigt beim Erwärmen das charakteristische Auftreten der rötlichen Dämpfe von Chlorchromsäure, die durch Einwirkung der Säure auf die Chloride der Milch und das Chromat entstehen. *Rh.*

G. Breustedt. Zum Nachweis von Salicylsäure und Benzoësäure in der Milch [4]). — 25 ccm Milch werden mit 25 ccm Wasser und 10 ccm Fehlingscher Kupfersulfatlösung versetzt, worauf man etwa 2,5 ccm Normalkalilauge so vorsichtig hinzufügt, daß die Flüssigkeit noch deutlich sauer reagiert. Nach kurzem Erwärmen im Wasserbade wird das ausgeschiedene Kupfercaseïnat,

[1]) Centralbl. Physiol. 12, 790—793; Ref. Chem. Centr. 70, I, 794—795. — [2]) Analyst 24, 141—142. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 337—340. — [4]) Arch. Pharm. 237, 170—172.

das alles Fett einschließt, abgesaugt, das klare Serum mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und einmal mit Äther ausgeschüttelt. Im Verdunstungsrückstande wird Salicylsäure mittels verdünnter Eisenchloridlösung (spez. Gew. 1,005 bis 1,01; Violettfärbung) nachgewiesen und Benzoësäure dadurch, daß man a) den Verdunstungsrückstand in 1 bis 2 ccm Wasser löst, einen Tropfen einer 10 proz. Eisenchloridlösung hinzufügt und eventuell einige Minuten kocht (Abscheidung brauner Flocken von benzoësaurem Eisen), oder b) dadurch, daß man den Ätherrückstand mit zwei Tropfen 50 proz. Ameisensäure mischt, mit Kalkmilch übersättigt, eintrocknet und den Rückstand in einseitig geschlossenem Glasrohr vorsichtig erhitzt (deutlicher Geruch nach Bittermandelöl, auch bei Gegenwart von Salicylsäure). — Noch einfacher gestaltet sich der Nachweis der Salicylsäure in folgender Weise: In einem mit angeschmolzener Kugel von etwa 20 ccm Inhalt versehenen großen Reagenzglase werden 10 ccm Milch mit 10 ccm rauchender Salzsäure bis zur Rotfärbung erhitzt. Nach dem Abkühlen mischt man mit 20 ccm Äther, hebt den sich schnell absetzenden Äther ab, läßt diesen verdunsten, schüttelt das zurückbleibende Fett kräftig mit etwa 5 ccm heißem Wasser, filtriert sofort und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen einer 1 proz. Eisenchloridlösung. Es gelang auf diese Weise, noch 0,0005 g Salicylsäure in 10 ccm Milch nachzuweisen. *Rh.*

A. G. Woodman. Über die Bestimmung von Wasser, das der Milch zugesetzt ist[1]). — Die Methode von Radulescu[2]) hat Verfasser folgendermaßen modifiziert: 100 ccm Milch von etwa 20° C werden mit 2 ccm einer 25 proz. Lösung von Essigsäure vom spez. Gew. 1,035 in einem kleinen Becherglase gemischt, mit einem Uhrglase bedeckt, 20 Minuten bei 70° in einem Wasserbade erhitzt und darauf 10 bis 15 Minuten in Eiswasser gestellt. Man filtriert klar durch ein kleines trockenes Faltenfilter und bestimmt das spezifische Gewicht des Filtrates mit der Westphalschen Wage. Aus derartigen Bestimmungen ergab sich, daß das spezifische Gewicht des Serums im Mittel pro 10 ccm zugesetzten Wassers um 0,003 bis 0,001 abnahm. Das spezifische Gewicht des normalen Serums sinkt in Bestätigung der Angaben Radulescus nicht unter 1,027. Die von diesem angegebenen Zahlen über das Sinken des spezifischen Gewichtes bei Zusatz von Wasser stimmen tatsächlich mit denen vom Verfasser überein, da sie 0,0029 bis 0,0012 betragen und nicht, wie Radulescu infolge eines Rechen-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 503—508. — [2]) JB. f. 1890, S. 2766.

fehlers angibt, 0,005 bis 0,001. Die gleichzeitige Bestimmung der festen Substanz und des Fettes ist entgegen Radulescu nicht erst erforderlich. Die Modifikation von E. Reich[1]) bietet nach Verfasser keine Vorteile. *Rh.*

S. Sonn. Apparat zur Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettgehaltes der Milch[2]). — Der Apparat besteht aus einem Glasrohr, einer vernickelten Kapsel mit Heber und einem verschließbaren Aluminiumschiffchen. Dieses wird mit etwa 2 g entfetteter Watte beschickt und verschlossen gewogen. Darauf läßt man 20 ccm Milch auf die Watte tropfen und wägt wieder. Das geöffnete Schiffchen wird alsdann in einem Dampftrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus dem Rückstande berechnet man die Trockensubstanz. Hierauf bringt man die Kapsel mit eingelegtem Schiffchen in das mit Fettkolben und Kühler verbundene Glasrohr. Das nach der Extraktion abermals getrocknete Schiffchen wird gewogen, und der Fettgehalt aus dem Gewichtsverlust bestimmt. Zur Kontrolle dient die Gewichtszunahme des Fettkolbens. Der Apparat kann auch zu anderen Extraktionen Verwendung finden, wenn an Stelle des Aluminiumschiffchens eine Schleichsche Hülse eingesetzt wird. Bezugsquelle des Apparates Kähler und Martini, Berlin. *Rh.*

Umberto Morini. Modifikationen zur Methode von Duclaux für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes in der Milch und in der Butter[3]). — Für Untersuchungen von Butter, die besonders viel Wasser und Proteïnsubstanzen enthält, empfiehlt Verfasser die Methode von Duclaux[4]). Statt 2 bis 3 g Butter verwendet Verfasser 20 g und benutzt zur Extraktion den von O. Förster[5]) angegebenen Apparat. Die mitgeteilten Analysen beweisen die Brauchbarkeit der modifizierten Duclauxschen Methode für Milch und Butter. *Rh.*

H. Timpe. Untersuchungen über die aräometrische Fettbestimmungsmethode in der Milch[6]). — Verfasser bestätigt durch exakte Versuche mit vier verschiedenen Butterproben die früher[7]) von ihm aufgestellte Behauptung, daß der Zusatz von Kalilauge bei der Soxhletschen aräometrischen Methode einen Teil des Butterfettes verseift. Von dieser Verseifung wird hauptsächlich

---

[1]) Milchzeit. **21**, 274; JB. f. 1892, S. 2602. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 353; Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **2**, 655—656. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. **32**, 517—530. — [4]) Le lait 1877, S. 20, 176; sowie Principes de laiterie, S. 111 u. 258. — [5]) Zeitschr. anal. Chem. **27**, 30; JB. f. 1888, S. 2618. — [6]) Chemikerzeit. **23**, 436—437, 455—457. — [7]) Daselbst **18**, 392; JB. f. 1894, S. 2615.

Oleïn betroffen, doch erleiden auch alle anderen Fettbestandteile eine partielle Verseifung. Der Verseifungsgrad hängt aber nicht nur von der Menge und Konzentration der Lauge und der Fettmenge ab, sondern auch von der Temperatur; deshalb ist die von Soxhlet vorgeschriebene Temperatur zur Erlangung richtiger Resultate erforderlich. — Versuche ergaben ferner, daß das Volumen der Ätherfettlösung stets gleich der Summe der Volumina der einzelnen Bestandteile vor der Lösung ist. Das spezifische Gewicht des wasserhaltigen Äthers bei 17,5° ist 0,7222, das spezifische Gewicht des Butterfettes schwankt zwischen 0,9506 und 0,9562 bei 17,5° und ist im Mittel zu 0,9540 anzunehmen. — Den Grad der Verseifung nennt Verfasser den Verseifungsfaktor; er ist im Durchschnitt bei Butterfett 9,5 Proz., und auf Milch berechnet beträgt der durch die Verseifung verursachte Fehler nur bis 0,06 Proz. Zur Berechnung des Fettgehaltes einer Milch aus dem spezifischen Gewicht der nach Soxhlet erhaltenen Ätherfettlösung stellt Verfasser die Gleichung auf:

$$f = 1{,}4566\, z \frac{S - 0{,}7222}{(0{,}9520 - S) \cdot \frac{v\,s}{100}},$$

worin S das spezifische Gewicht der Ätherfettlösung, f die Gewichtsmenge des Fettes, z die Menge des nach dem Schütteln verbleibenden wasserhaltigen Äthers, v das Volumen der angewandten Milch, s das spezifische Gewicht derselben bedeutet. Diese Formel liefert bei den verschiedensten Mengenverhältnissen zwischen Milch, Wasser und Äther sowohl unter sich als auch mit den Soxhletschen Zahlen gut übereinstimmende Werte. Die höchste Differenz betrug 0,04 Proz. Die Anwendung der Formel hat den großen Vorteil, daß man ein beliebiges Quantum Milch und Äther nehmen kann. Ferner ist die Methode auch dort anwendbar, wo Milch mit über 5,5 Proz. Fett vorliegt und wo die Soxhletsche Methode nicht mehr anwendbar ist. *Rh.*

H. Timpe. Die analytischen Methoden der Milchuntersuchung und ein neues Verfahren zur gleichzeitigen Untersuchung auf Trockensubstanz, Fett und Asche [1]). — Das Kleinsche Verfahren, die *Milch* auf Sand fließen zu lassen, die Masse nach dem Trocknen zu wägen und dann mit Äther auszuziehen, hat den Nachteil, daß beim Loslösen und Zerkleinern leicht Verluste eintreten. Die Adamsche Methode vermeidet diese Fehler; doch nimmt das

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 413—416.

Trocknen der mit der Milch betröpfelten Papierstreifen zu viel Zeit in Anspruch. Außerdem darf nur soviel Milch aufgetragen werden, als das Papier aufzusaugen vermag, weil sonst die Gefahr besteht, daß die ablaufende Milch Fett abgegeben hat. Cellulose hält nämlich, wie gefunden wurde, Milchfett zurück. Empfohlen wird folgendes Verfahren. Ein Gooch-Tiegel von 45 mm Höhe und 40 mm Weite wird mit faserigem Asbest bis zu etwa 1 cm vom Rande entfernt mäßig fest gestopft, geglüht und gewogen. Dann läßt man etwa 5 ccm Milch auffließen und trocknet bei 100 bis 102°. Gewichtskonstanz tritt nach vier bis fünf Stunden ein. Der Tiegel wird nach dem Wägen in den Soxhletschen Extraktionsapparat gebracht; durch Ausziehen mit Äther gewinnt man das Fett; die Mineralbestandteile werden durch Glühen des mit Äther behandelten Tiegels nebst Inhalt bestimmt. Vor einer Neubenutzung reinigt man den Tiegel mit Salzsäure und heißem Wasser. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse stimmen nach den Belegen unter sich und mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten gut überein. *Smdt.*

M. Kühn. Beiträge zur Fettbestimmung in der Milch[1]). — Das *Gottliebsche Verfahren.* Zur Ausführung der Bestimmung empfiehlt sich die Verwendung von Standcylindern, die mit Glasstopfen verschlossen sind. Vorteilhaft ist es, statt 25 ccm je 25,25 ccm Äther und Petroläther zum Ausschütteln zu verwenden; man erhält dann fast genau 53 ccm abgeschieden. Die Methode eignet sich für alle Milcharten; bei hohem Fettgehalt fallen die Ergebnisse meist etwas zu niedrig aus. Bei sehr alter und konservierter Milch liefert das Verfahren unbrauchbare Werte. Unbedingt notwendig ist ein gründliches Durchschütteln der Mischung nach dem Ätherzusatz, weil sonst zu wenig Fett gefunden wird. Das Gleiche ist der Fall, wenn man zum Ausschütteln abdestillierte Äther-Petroläther-Mischung verwendet. Die *Schmidsche Methode.* Bei Nachprüfung der Methode wurden die verschiedenen hierzu gemachten Vorschläge berücksichtigt. Es ist gleichgültig, ob man Salzsäure vom spez. Gew. 1,133 oder solche von 1,19 verwendet; mit letzterer vollzieht sich die Arbeit glatter. Ein verschieden langes Erhitzen ist ohne besonderen Einfluß. Die *modifizierte W. Schmidsche Fettbestimmungsmethode nach J. Pinette.* Die Nachprüfung lieferte ganz ungünstige Ergebnisse; als Ursache ist die Verwendung einer fertigen Mischung von Äther-Petroläther

---

[1]) Milchzeit. 27, 772—774, 789—791, 807—808, 823—825, 835—837; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1173.

anzusehen. Der Vorschlag, die Auflösung der Eiweißstoffe im Erlenmeyerkolben vorzunehmen, ist brauchbar; auch dabei wird vorteilhaft eine Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 benutzt. Auch in modifizierter Form ist das Pinettesche Verfahren nicht als ein Fortschritt gegenüber dem Schmidschen anzusehen. Die *Soxhletsche aräometrische Methode.* Bei Magermilch ergibt das Verfahren mit vorstehenden gewichtsanalytischen Methoden befriedigende Übereinstimmung; mit steigendem Fettgehalt (2,5 bis 3,5 Proz.) wächst die Differenz; sie betrug im Mittel fast 0,1 Proz., bei einem Fettgehalt von über 4 Proz. wird sie wieder geringer. Die Differenzen sind bedingt durch die Beschaffenheit des Äthers; es ist notwendig, daß dieser frei von Verunreinigungen sei. In Berührung mit Wasser setzt er sich teilweise in Alkohol um; Aufbewahrung im Dunkeln, über Wasser, gewährt Schutz gegen störende Veränderungen. Unreiner Äther ist durch Ausschütteln mit verdünnter Kalilauge und Wasser zu reinigen. Es ist nur Äther vom spez. Gew. 0,720 zu verwenden und die wässerige Lösung des Äthers ist bei 17,5° vorzunehmen. Eine große Fehlerquelle ist in der Verwendung unbrauchbarer Aräometer zu suchen. Eine exakte Nachprüfung der Methode ergab, daß es notwendig ist, bei Fettgehalten von etwa 1,15 Proz. ab die Zahlen der Soxhletschen Tabelle zu korrigieren. Die verbesserte Tabelle ist der Abhandlung beigegeben. Da bei Rahmuntersuchungen durch die Verdünnung mit Wasser ein nach der anderen Seite hin liegender Fehler gemacht wird, kann für diese Zwecke die ältere Tabelle beibehalten werden. *Smdt.*

H. Droop Richmond und C. H. Rosier. Die Bestimmung des Fettes in der Milch bei Verwendung von Petroläther als Lösungsmittel[1]). — Petroläther zeichnet sich vor Äther durch seine Unlöslichkeit in Wasser und seine geringere Flüchtigkeit aus. Ein Nachteil ist, daß der Petroläther mit den Fettkügelchen der Milch nicht in so innige Berührung gebracht werden kann wie Äther. Bei Versuchen, den Petroläther an Stelle von Äther bei der Methode von Werner-Schmid zu verwenden, sowie bei dem Gerberschen Verfahren mit Petroläther auszuschütteln statt zu zentrifugieren, ergaben sich keine zuverlässigen Resultate, dagegen empfehlen Verfasser folgende Methode: 9 ccm einer 90- bis 91 proz. H_2SO_4 werden mit 10 g Milch überschichtet, mit 0,9 ccm Amylalkohol und nach dem Abkühlen auf etwa 25° mit 20 ccm Petroläther versetzt, durchgeschüttelt und absitzen gelassen. Man

[1]) Analyst 24, 172—175.

wiederholt diese Operation noch zweimal, gießt die Petrolätherschicht in ein Röhrchen mit 20 ccm Wasser, schüttelt und bringt den Petroläther nach dem Absitzen in ein gewogenes Gläschen. In derselben Weise wird die Milchlösung nochmals mit Petroläther ausgeschüttelt, der Petroläther abdestillirt, das Fett getrocknet und gewogen. *Rh.*

H. Droop Richmond und F. R. O. Shaughnessy. Eine Notiz über eine mögliche Fehlerquelle bei der abgeänderten Leffmann-Beamschen Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch [1]). — Infolge Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylalkohol bei der von Gerber modifizierten Leffmann-Beamschen Methode können nach Verfasser unter Umständen zu hohe Resultate erhalten werden. Es empfiehlt sich daher, zuerst Schwefelsäure, dann die Milch und zuletzt den Amylalkohol zuzugeben. *Rh.*

G. D. Macdougald. Apparate für schnelle Milchanalyse [2]). — Die Arbeit enthält eine Beschreibung von Apparaten zur Zufügung der Säuremischung, zum Mischen und zum Ablesen bei der Leffmann-Beamschen Methode der Fettbestimmung. Bezüglich derselben muß auf das Original verwiesen werden, in welchem sich Abbildungen der betreffenden Apparate finden, die ein schnelleres und genaueres Arbeiten gestatten sollen. *Rh.*

Richard Windisch. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch [3]). — Verfasser beschreibt die Fettbestimmungsmethode in der Milch nach Liebermann und Szekely [4]) und teilt die nach dieser sowie nach der bekannten Gerberschen Methode gefundenen Analysenzahlen mit. Die beiden Methoden lieferten bei 14 verschiedenen Proben gut übereinstimmende Resultate. *Rh.*

A. A. Bonnema. Eine neue exakte Methode, den Fettgehalt der Milch zu bestimmen [5]). — In ein Medizinglas von 100 g pipettiert man 10 ccm Milch ein, fügt $1^1/_2$ ccm Kalilauge (20 g KOH auf 100 ccm) und nach Durchschütteln der Mischung 25 ccm Äther hinzu. Man schüttelt alsdann nochmals in der warmen Hand fünf Minuten tüchtig durch, stellt einige Zeit in kaltes Wasser, fügt schnell 2 g Tragant nach dem Vorschlage von Rusting für Alkaloidbestimmungen hinzu und schüttelt abermals tüchtig. Der Tragant nimmt alles Wasser unter Bildung eines Ballens auf und 10 ccm des wasserfreien, klaren Äthers werden bei geringer Wärme in gewogener Glasschale verdampft. Der

---

[1]) Analyst 24, 146—148. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 235—238. — [3]) Landw. Vers.-Stat. 52, 209—211. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 32, 170; JB. f. 1893, S. 2194. — [5]) Chemikerzeit. 23, 541—542.

Rückstand ist das Fett von 4 ccm Milch, da in 25 ccm Äther das Fett von 10 ccm Milch aufgelöst ist. Aus dem berechneten Fettgehalt für 100 ccm Milch ist durch Division mit dem gefundenen spezifischen Gewicht zu berechnen, wie viele Prozente Fett in der Milch enthalten sind; z. B. bei Anwendung von 10 ccm Milch bei einem spezifischen Gewicht von 1,034 bei 15° ergab sich ein Trockenrückstand von 0,110 g, d. h. auf 100 ccm 25 × 0,11 = 2,75 g Fett oder in Prozenten 2,75 : 1,034 = 2,66. Auf 25 ccm Milch sind 4 ccm KOH, 25 ccm Äther und 6 g Tragant zu nehmen. Die äußerst billige Methode gestattet, auch viele Untersuchungen in kurzer Zeit auszuführen; die Resultate sind dieselben wie nach der Gerberschen Methode. *Rh.*

Saggau. Über einen verbesserten automatischen Meßapparat und ein Schüttelstativ zur Dr. Gerberschen Acidbutyrometrie[1]). — Auf einem Holzstativ sind zwei Apparate zur automatischen Abmessung der zur *Fettbestimmung nach Gerber* nötigen Mengen von Schwefelsäure und Amylalkohol angebracht. Die überlaufende Flüssigkeit kann bequem in das Vorratsgefäß zurückgelassen werden; die abgemessenen Mengen fließen unmittelbar in die in einem Schüttelstativ befindlichen Butyrometergläschen. Dieses Stativ ist so eingerichtet, daß die Gläschen durch federnde Klemmen gehalten und durch einen Bügel festgedrückt werden. Nach dem Überstreifen eines Schutzmantels aus Blech kann man sämtliche Gläschen mit einem Mal schütteln. *Smdt.*

F. S. Hyde. Eine Methode zur Analyse von kondensierter Milch[2]). — Das spezifische Gewicht der kondensierten Milch schwankt zwischen 1,27 bis 1,37. Zur Analyse selbst stellt Verfasser aus der durch längeres Rühren homogen gemachten Milch eine 25 proz. wässerige Lösung her. Die festen Bestandteile werden durch Eindampfen der Lösung zunächst auf dem Wasserbade und durch 15 Minuten langes Erhitzen bei 100° bestimmt, das Fett durch Ätherextraktion im Soxhlet- oder Knöfler-Apparat unter Benutzung der Adamschen Scheibe, der Milchzucker durch direkte Titration mit Fehlingscher Lösung ermittelt. Zur Bestimmung des Rohrzuckers werden 10 g der Lösung mit 50 ccm Wasser und 5 ccm Citronensäure (1 : 10) zehn Minuten gekocht, nach dem Erkalten mit Kalilauge neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und mit Fehlingscher Lösung titriert. Von dem erhaltenen Wert hat man den in Rohrzucker umgerechneten Milchzucker

---

[1]) Zeitschr. Fleisch- u. Milchhyg. 9, 111—113. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 439—444.

abzuziehen. Die Differenz zwischen dem Gehalt an Milchzucker und Fett und der Summe der festen Bestandteile ergibt den Gehalt an Caseïn, Eiweiß und Salzen. Die Proteïde allein können auch durch eine N-Bestimmung nach Kjeldahl ermittelt werden. Wasser und Aschengehalt werden in gewöhnlicher Weise bestimmt. Der Kondensationsgrad ergibt sich durch Division des Prozentgehaltes an fester Substanz der Milch durch 12,5. Diese Zahl ist der Durchschnittsgehalt der gewöhnlichen Kuhmilch an festen Bestandteilen. Verfasser teilt noch die Analysen von 21 kondensierten Milchproben aus dem Jahre 1895 mit, von denen drei keinen Rohrzucker enthielten. *Rh.*

A. E. Leach. Bestimmung von Fett in kondensierter Milch[1]). — 40 g der betreffenden Probe werden zu 100 ccm verdünnt, 15 ccm der Lösung, entsprechend 6 g der Probe, werden in einen 50 ccm-Kolben einpipettiert, dessen Hals so graduiert ist, daß man 0,1 Proz. ablesen kann. Dann gießt man Wasser ein, bis die Flüssigkeit den Hals der Flasche erreicht, und fügt 3,5 ccm Fehlingscher Lösung hinzu. Man schüttelt durch und zieht nach dem Absetzen die klare überstehende Flüssigkeit, die den Zucker enthält, mittels einer Pipette ab. Nach dreimaligem Dekantieren des Niederschlages und Zusatz von 25 ccm Schwefelsäure wird wie üblich zentrifugiert. *Rh.*

Nicolas Georgiadès. Chemische Studie über das Laben[2]). — Das Laben ist eine Art Milch, die mittels eines besonderen Fermentes koaguliert ist. Das nicht getrocknete Produkt setzt sich zusammen aus einem Koagulum und einem Serum; es dient in Syrien als Nahrungsmittel. Zur Bereitung desselben dient Kuh- oder Stutenmilch. Am ersten Tage der Gärung wird die Milch sauer, koaguliert, und die Lactose zersetzt sich in Essigsäure, Milchsäure und Kohlensäure. Vom dritten Tage der Gärung an tritt Buttersäuregärung auf, und das Laben hört auf, genießbar zu sein. Verfasser konnte auch die Bildung geringer Mengen von Alkohol und von Glycerin sowie die Umwandlung eines Teiles des Caseïns in Peptone konstatieren. Die Labengärung selbst schreibt Verfasser zwei Aërobenstäbchen zu, die verschieden von den bekannten Milchsäurebazillen sind. — Von Kefir unterscheidet sich das Laben durch sein Aussehen und durch seine Konsistenz. Wahrscheinlich gelangt das spezifische Ferment des Laben mit dem Luftstaub in die Milch. *Rh.*

---

[1]) Pharm. J. 63, 450. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 519—521.

Ellenberger. Die Eigenschaften der Eselinmilch[1]). — Die Milch der Eselinnen ist stark alkalisch und behält diese Reaktion auch mehrere Tage hindurch. Sie scheidet nur eine sehr dünne Rahmschicht ab und gerinnt in der Regel beim Kochen. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,014 und 1,06 und beträgt im Mittel 1,032. Die Farbe der Milch ist bläulich grau bezw. weiß mit einem Stich ins Blaugraue; sie schmeckt süßlich, der Mandelmilch ähnlich, hat aber, namentlich während der Brunstzeit, einen eigentümlichen Geruch. In ihrem Verhalten gegenüber Säuren, dem neutralen Extrakt der Fundusdrüsen des Magens, Lab und künstlichem Magensaft, unterscheidet sie sich wesentlich von der Kuhmilch; sie verhält sich der Frauenmilch ähnlich. In der Abhandlung sind ausführlich beschrieben die Zusammensetzungen der Milch der trächtigen Stuten, der Milch in den letzten Wochen vor der Geburt, des Colostrums, der Milch nicht trächtiger Stuten. Eselinnenmilch wird als diätetisches Heilmittel empfohlen. *Smdt.*

C. E. Umbeck in Köln a. Rh. Verfahren zur Konservierung von Milch mittels Ozons. [D. R.-P. Nr. 104186][2]). — Man läßt Ozon auf *Milch* bei einer dem Gefrierpunkt nahen Temperatur einwirken. *Sd.*

Richard Grainger, Nash in Lucan bei Dublin, Irland. Verfahren zur Konservierung von Milch. [D. R.-P. Nr. 105022][3]). — In teilweise sterilisierte *Milch* wird gereinigte und sterilisierte Luft gepreßt. Die gelüftete Milch wird hierauf in Flaschen abgezogen und in denselben vollständig sterilisiert. Das Verfahren kann auch in der Weise abgeändert werden, daß die teilweise *sterilisierte Milch* der Wirkung einer den Rahm abscheidenden Centrifuge unterworfen wird. Die zentrifugierte Milch wird abgekühlt, mit sterilisierter Luft vermengt in Flaschen abgezogen und bei 66 bis 100° vollständig sterilisiert. *Sd.*

Niels Bendixen in Kopenhagen. Verfahren zur Sterilisierung von Milch unter Ausschluß der Luft in Gegenwart von Kohlensäure. [D. R.-P. Nr. 105351][4]). — Die *Milch* wird mit Kohlensäure gesättigt und bei 120° unter Druck gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Kohlensäure aus der Milch durch Einleiten von steriler Luft entfernt. *Sd.*

C. A. Browne jr. Ein Beitrag zur Chemie des Butterfettes[5]). — Die ausführliche Abhandlung, ein Bericht über die in der

---

[1]) Arch. Physiol. 1899, S. 33—52. — [2]) Patentbl. 20, 641. — [3]) Daselbst, S. 819. — [4]) Daselbst, S. 892. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 612—633, 807—827, 975—994.

Pennsylvania Versuchsstation ausgeführten Untersuchungen, zerfällt in folgende drei größere Abteilungen: 1. *Die physikalischen und chemischen Konstanten des Butterfettes.* Die bei zahlreichen Analysen gefundenen Zahlen sind im Original ausführlich mitgeteilt. Die Arbeit enthält ferner eine genaue Beschreibung der bei der Bestimmung dieser Konstanten benutzten Methoden samt den auf dieser Versuchsstation eingeführten Modifikationen. Schließlich bespricht Verfasser noch die Beziehungen zwischen den Konstanten der verschiedenen Butterfette, ferner die normalen Butterfette und den Einfluß der Fütterung auf die chemische Zusammensetzung des Butterfettes. — 2. *Die chemische Zusammensetzung des Butterfettes.* Nach einem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren wurde die Zusammensetzung eines Butterfettes von niedriger Jodzahl (29,28) folgendermaßen ermittelt:

	Prozentgehalt an Säure	Prozentgehalt an Triglyceriden
Dioxystearinsäure	1,00	1,04
Ölsäure	32,5	33,95
Stearinsäure	1,83	1,91
Palmitinsäure	38,61	40,51
Myristinsäure	9,89	10,44
Laurinsäure	2,57	2,73
Caprinsäure	0,32	0,34
Caprylsäure	0,49	0,53
Capronsäure	2,09	2,32
Buttersäure	5,45	6,23

Die Existenz komplexer Glyceride im Butterfett ist mit ebensoviel Recht anzunehmen wie die Gegenwart einfacher Glyceride. — 3. *Die Chemie der Ranzidität im Butterfett.* Bei zunehmender Ranzidität erhöhen sich die Säuren-, Verseifungs- und Reichertschen Zahlen, in geringem Grade auch die Esterzahlen, während die Jodzahlen stark abnehmen. Bei der Analyse zeigte sich eine Verminderung des C- und des H-Gehaltes und eine entsprechende Zunahme des O-Gehaltes. Die Veränderungen, die Butterfette bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft, Licht und Wärme erleiden, betrachtet Verfasser als Folgen der Oxydation. Die ersten Produkte der Zersetzung der Oleïnsäure sind aldehydartige Verbindungen, die mit Schiffschem Reagens (Lösung von Rosanilinacetat und SO_2-Gas) reagieren und durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in leicht lösliche Säuren übergehen. Der stechende

Geruch der ranzigen Fette ist auf geringe Mengen von Acroleïn zurückzuführen. Die physikalischen Konstanten des Butterfettes werden beim Ranzigwerden derart verändert, daß das spezifische Gewicht zunimmt und ebenso der Refraktionsindex, daß dagegen die kritische Lösungstemperatur, das spezifische Refraktionsvermögen und die Verbrennungswärme abnehmen. Eine Abnahme des Glyceringehaltes findet auch beim Ranzigwerden statt, jedoch ließen sich nur geringe Mengen von Oxalsäure nachweisen, die auch aus den wasserlöslichen Aldehyden entstanden sein konnten. *Rh.*

J. J. L. van Rijn. Untersuchungen über die wechselnde Zusammensetzung der Butter[1]). — Authentische Proben von Butter unter Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Faktoren ergaben, daß die Zusammensetzung der Butter in weiteren Grenzen schwankt, als gewöhnlich angenommen wird. Die Sättigungszahl der flüchtigen Fettsäuren lag zwischen 17 und 32, doch zeigte die größte Anzahl der untersuchten Proben die Sättigungszahl zu 23 bis 26, während auch die Zahlen 20 bis 21 und 22 sehr oft gefunden wurden. Von sämtlichen Butterproben, im ganzen 700, ergab genau die Hälfte eine Sättigungszahl niedriger als 25, welche Zahl daher kaum mehr wie bisher als Mittelzahl für echte Butter gelten kann. Individuelle Einflüsse müssen als ausgeschlossen gelten, da die Hälfte der untersuchten Butterproben aus Mischmilch von 500 bis 1000 Kühen gebuttert war. — Mit dem Fortschreiten der Lactationsperiode nimmt der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren ab, doch kommen hierbei noch andere Ursachen mit in Betracht, die vorwiegen können. So beginnt immer eine Zunahme des Gehaltes der Butter an flüchtigen Fettsäuren beim Überführen der Kühe von der Wiese in den Stall. Auf diese Steigerung ist mehr als die Änderung der Fütterung, vor allem die Stallwärme und die Stallpflege von Einfluß. *Rh.*

W. G. Indemans. Chemische Untersuchungen von Butter und von Fettsorten, welche als Buttersurrogate gebraucht werden[2]). — Das spezifische Gewicht, das elektrische Leitvermögen, die Verseifungszahl, die Refraktion und die kritische Lösungstemperatur eines Fettes hängen ab von der Zahl der Moleküle in einer bestimmten Menge Fett. Für die v. Hüblsche und die Asbothsche Zahl kommt der Gehalt an Oleïn in Betracht. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt richten sich nach der Zahl der Moleküle und dem Gehalt an Oleïn. Für die Reichert-

[1]) Chemikerzeit. 23, 453—454. — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 219—226; Ref. Chem. Centr. 70, II, 495.

Meißlsche und die Hehner-Angelotsche Zahl ist die Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser maßgebend. Was die Butter besonders von anderen Fetten unterscheidet, ist der hohe Gehalt an Fettsäuren, die in Wasser leicht löslich sind. Der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren schwankt mit der Jahreszeit. *Smdt.*

Pouret. Kryoskopie der Butter und der Margarine[1]). — Im Raoultschen Apparate wurde mit Benzol als Lösungsmittel kryoskopisch das Molekulargewicht verschiedener reiner Buttersorten zu 630 bis 662, das verschiedener Margarinesorten zu 792 bis 865 bestimmt. Die Differenz, die im Mittel etwa 200 beträgt, würde danach genügen, Margarine in Butter auf diesem Wege nachzuweisen. Ein Zusatz von 15 Proz. Margarine bringt eine Erhöhung des Molekulargewichtes der Butter um 30 bis 35 hervor. Eine Beimengung von Vegetaline, d. h. Kokosfett, zur Butter würde sich kryoskopisch nicht erkennen lassen, da diese beiden Fette ungefähr dasselbe Molekulargewicht besitzen. *Rh.*

A. Zega. Zur Untersuchung von Butter[2]). — Von der betreffenden Butter werden etwa 5 g geschmolzen, das filtrierte Fett in einem Reagenzgläschen zwei Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt und 1 ccm davon in 20 ccm einer Mischung von 6 Tln. Äther, 4 Tln. Alkohol und 1 Tl. Eisessig in einem 50 ccm-Glascylinder mit eingeschliffenem Stopfen geschüttelt. Nach dem Durchschütteln wird in Wasser von 15 bis 18° gestellt. Bei Naturbutter bleibt die Flüssigkeit im Cylinder klar und setzt erst nach einer bis anderthalb Stunden einen feinen, unbedeutenden Niederschlag am Boden ab. Margarinebutter zeigt schon nach einer bis zwei Minuten eine Ausscheidung von Kriställchen und nach zehn Minuten einen reichlichen Niederschlag. Bei Mischungen mit 10 Proz. Margarine beginnt die Ausscheidung innerhalb 15 Minuten. Verfasser beschreibt die verschiedenen Formen dieser Kristalle. Ähnliche Untersuchungen wurden auch auf Schweineschmalz und Talg ausgedehnt, ohne daß trotz der Verschiedenheit der Kristallformen sich darauf ein sicheres Urteil gründen läßt. *Rh.*

C. B. Cochran. Butter und Butterfälschungen[3]). — Bei Butteruntersuchungen benutzt Verfasser a) das Butterrefraktometer, b) die Reichertsche Zahl, c) die Valentaprobe, und wenn die Probe mit nur geringen Mengen fremder Fette (5 bis 10 Proz.) verfälscht ist, d) die Jodzahl, e) die Verseifungszahl, f) die Farbenreaktionen nach Becchi, Milliau und Halphen, sowie schließ-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 738—740. — [2]) Chemikerzeit. 23, 312. — [3]) J. Frankl. Inst. 147, 85—97.

lich g) die mikroskopische Prüfung im polarisierten Lichte, einmal der Probe selbst, sowie nach dem Umkristallisieren derselben aus Amylalkohol. Die Schwankungen der Konstanten von reiner Butter sind so, daß eine Verfälschung mit unter 10 Proz. fremder Fette nur schwer erkannt werden kann. In solchen Fällen empfiehlt Verfasser vor allem die Valentasche Probe und die mikroskopische Prüfung. — *Prüfung der Butter auf Cottonöl.* Im östlichen Pennsylvanien wurde Cottonöl, als cream ripener im Handel bezeichnet, vielfach (3 bis 5 Proz.) zu Butterfälschungen benutzt. Versuche ergaben, daß durch einen derartigen Zusatz das Gewicht der Butter erhöht wird. Derartige Zusätze lassen sich durch die Farbenreaktionen nachweisen, jedoch ist die Gegenwart von nur 1 Proz. Cottonöl kaum erkennbar. — *„Renovated or process"-Butter.* Unverkäuflich und ranzig gewordene Butter wird neuerdings wieder durch Verbuttern des abgeschmolzenen Fettes mit frischer Milch oder Buttermilch als frische Butter in den Handel gebracht. Zur Erkennung einer solchen Verfälschung eignet sich am besten die mikroskopische Untersuchung im polarisierten Lichte. Frische Butter ist unkristallinisch und bildet ein gleichmäßig dunkles und ungefärbtes Gesichtsfeld. Wiedergeschmolzene Butter gibt unter gleichen Bedingungen ein dunkles, fleckiges, ungleichförmiges Gesichtsfeld und ist mehr oder weniger kristallinisch. Ferner ist bei aufgeschmolzener Butter die Trübungstemperatur nach Valenta erniedrigt (48,5 bis 50° C gegenüber 60° von reiner Butter). Weiterhin werden bei der Jeanschen Modifikation der Valentaprobe mehr Essigsäure von der aufgeschmolzenen Butter als von der reinen verbraucht (100 gegen 70 Proz.), und schließlich enthält die erstere weit mehr freie Fettsäuren. *Rh.*

K. B. Lehmann. Über die Herstellung von Rahm und Butter, frei von gesundheitsschädlichen Organismen [1]). — Durch das Zentrifugieren der Milch werden zwar die Schmutzteile, aber nicht die Keime entfernt. Der Zentrifugenrahm enthält im Gegenteil mehr Keime als die Milch. Sie gelangen auch in die Butter. Eine Abtötung kann nur durch Erhitzen erreicht werden. Versuche, die Milch zu pasteurisieren und dann zu entrahmen, führten nicht zum Ziele. Es wurde dann der fertige Rahm zehn Minuten lang auf 60 bis 80° erhitzt, aber auch hierbei wurden bei einem gewöhnlichen Pasteurisierapparat ungenügende Ergebnisse erhalten. Erst als in den Apparat ein Rührwerk eingebaut

[1]) Arch. Hyg. 34, 261—271

wurde, gelang es, innerhalb fünf bis zehn Minuten durch Erhitzen des Rahms auf 75 bis 85° die meisten Keime zu töten. Der Keimgehalt sinkt je nach der Temperatur auf 1,4 bis 0,7 pro Mille des ursprünglichen Gehaltes. Die übrigbleibenden Keime zeigten sich so geschwächt, daß sie erst nach 48 Stunden Kolonien zu bilden begannen. Da in dieser Zeit die Keime den Darm schon wieder verlassen haben, ist der, wie angegeben, pasteurisierte Rahm als gesundheitsunschädlich anzusehen. Rahm und daraus hergestellte Butter zeigen etwas von dem sogenannten Kochgeschmack, der jedoch den Wohlgeschmack der Butter geradezu erhöht. *Smdt.*

Carl Amthor. Über die Ursachen der Ranzigkeit der Butter[1]). — Nach einer Besprechung der bisherigen Ansichten über die Ursachen der Ranzigkeit der Butter kommt Verfasser auf Grund von Untersuchungen mit Zink und Landenberger zu folgenden Schlüssen. Saure Rahmbutter und ranzige Butter enthalten Alkohol und neben freien, flüchtigen Fettsäuren auch Ester, hauptsächlich Buttersäureäthylester. Das Ranzigsein der Butter beruht vornehmlich auf einer intensiven Bukettentwickelung, offenbar durch Mikroorganismen verursacht, welche aus Milchzucker Alkohol bilden. Zugleich entsteht durch Spaltung der Glyceride die zur Esterbildung erforderliche Säure, während das freigewordene Glycerin weiteren Veränderungen unterliegt. Der ranzige Geruch wird hauptsächlich durch eine Mischung geringer Mengen freier flüchtiger Fettsäuren und Ester bedingt. Der Gehalt an diesen beiden wird daher auch für die Beurteilung der Ranzigkeit zu bestimmen sein. Die Esterzahl allein kann nicht als maßgebend angesehen werden, sondern es muß der Gehalt an Buttersäureester ermittelt werden. Verfasser tritt der Ansicht von Schmidt[2]) bei, daß Ranzigwerden der Butter und Sauerwerden derselben nicht identisch sind. *Rh.*

V. Mainsbrecq. Studien über Butter. Die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren in der Butter und die Ursachen der Abweichungen in den Ergebnissen[3]). — Die Gründe für die häufig zu beobachtenden Unterschiede bei der Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner in ein und derselben Butterprobe sind in zwei Umständen zu suchen: 1. in der Erhitzungsdauer der Lösung, aus welcher man die Fettsäuren abscheidet; 2. in der Dauer des Auswaschens der Fettsäuren auf dem Filter. Man

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 10—20. — [2]) Daselbst 37, 301; JB. f. 1898, S. 1127. — [3]) Rev. intern. falsif. 12, 87—90.

pflegt die die abgeschiedenen Fettsäuren enthaltende Flüssigkeit so lange zu erhitzen, bis die Säuren sich zu einer öligen Schicht vereinigt haben und die wässerige Flüssigkeit ziemlich oder ganz klar geworden ist. Dazu können eine halbe bis mehrere Stunden nötig sein. Ein Unterschied in der Erwärmung von anderthalb Stunden bedingt im Mittel einen Unterschied im Ergebnis von 0,7 Proz. Zurückzuführen ist die Differenz darauf, daß sich beim längeren Erwärmen im Wasserbade Stoffe verflüchtigen, die sonst durch Wasser nicht ausgewaschen werden und auch beim Trocknen im Trockenschrank nicht mehr fortgehen. Ein häufiges Umrühren der Flüssigkeit begünstigt vielleicht noch die Verflüchtigung dieser Stoffe. Als Zeitpunkt für die Beendigung des Auswaschens sieht man das Aufhören der sauren Reaktion des Filtrats gegenüber Lackmuspapier an. Es ist dies aber ein ungeeigneter Indikator für diese Zwecke, der besser durch Phenolphtaleïn ersetzt wird. Lackmus ist zu unempfindlich, und es kann daher unter Umständen eine zu große Menge Wasser zum Auswaschen verbraucht werden. Es wird vorgeschlagen, mit dem Auswaschen aufzuhören, wenn 100 ccm Waschwasser 0,2 ccm $^{1}/_{10}$-Normalnatronlauge bei Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator verbrauchen. Das Erhitzen der Flüssigkeit soll auf anderthalb Stunden bei zehnmaligem Durchrühren festgesetzt werden. — Delecœuillerie hat die Ergebnisse der Untersuchungen von 158 Butterproben in Kurventafeln zusammengestellt. Bestimmt wurden die Reichert-Meißlsche Zahl, die Hehnersche Zahl, das spezifische Gewicht und die Refraktion bei 40°. Im wesentlichen verlaufen die Kurven für die Reichert-Meißlsche und die Hehnersche Zahl gleichsinnig. Weniger ist dies bei der Kurve für das spezifische Gewicht und fast gar nicht bei der für die Refraktion der Fall. In ihnen finden sich zahlreiche Abweichungen. Es ist möglich, daß diese Unstimmigkeiten darauf zurückzuführen sind, daß die Untersuchungen von verschiedenen Chemikern ausgeführt wurden. *Smdt.*

A. Juckenack. Über die flüchtigen und die unlöslichen Fettsäuren der Butter [1]). — Verfasser hat in derselben Weise wie R. Henriques [2]) versucht, das mittlere Molekulargewicht der *flüchtigen und der nichtflüchtigen Säuren des Butterfettes* zur Erkennung von Fälschungen der Butter heranzuziehen. Er bestätigt alle Beobachtungen Henriques' und teilt einige von ihm gefundene Zahlen mit. Danach besteht zwischen den mittleren

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 112—113. — [2]) Daselbst 5, 169; JB. f. 1898, S. 1186.

Molekulargewichten der flüchtigen Fettsäuren reiner und verfälschter Butterschmalze kein Unterschied; das mittlere Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren reiner Butterproben bewegt sich um 260 herum, das verfälschter Butterschmalze hingegen zwischen 266,6 und 269,4. Bei Rinderfett, Margarine und Sesamöl wurden für das Molekulargewicht der nichtflüchtigen Fettsäuren Zahlen gefunden, die bei 280 liegen. *Smdt.*

James H. Stebbins jr. Über die Reichertsche Zahl von Butter[1]). — Bei 317 Proben unverfälschter Butter in den Jahren 1897, 1898 und 1899 fand Verfasser im Mittel die Reichertsche Zahl zu 14,7. Die höchste Zahl betrug 18,2, die niedrigsten Zahlen zeigten drei Proben mit 11,2, 11,4 und 11,7, die sämtlich Winterbutter und schon ranzig waren. Die untere Grenze ist danach wohl noch tiefer als gewöhnlich anzusetzen, etwa auf 11,5. Jedenfalls wird man sich aber bei der Beurteilung einer Butter nicht mit der Reichertschen Zahl allein begnügen dürfen. *Rh.*

W. Lawrence Gadd. Notiz zur Butteranalyse[2]). — Bei der Bestimmung der Reichertschen Zahl kann durch die Veränderung, die die alkoholische Kalilauge beim Stehen erleidet, eine Fehlerquelle entstehen, welche vermieden wird, wenn man frischen Alkohol und festes Kali benutzt. So ergab ein Butterfett mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lauge die Zahlen 12,2 bis 14, und mit derselben Lauge, nachdem diese drei Wochen in gewöhnlicher Weise verschlossen gestanden hatte, die Zahlen 19,3 bis 20,6. Dagegen blieben die Zahlen konstant, als ein Butterfett mit frisch über Kalilauge destilliertem Alkohol und festem Kali behandelt wurde. *Rh.*

J. Werder. Zur Fettbestimmung in Butter nach Dr. N. Gerbers acidbutyrometrischem Verfahren[3]). — Nach den Verordnungen in den schweizerischen Kantonen ist zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Butter — für süße, d. h. nichtausgeschmolzene Butter ist ein Minimalgehalt von 82 Proz. reinem Butterfett vorgeschrieben — die Extraktion im Soxhletapparate angegeben. Die neue Gerbersche Methode ist nun nach den Untersuchungen des Verfassers für Handelsanalysen genau genug, um allgemein in die Laboratoriumspraxis eingeführt zu werden. *Rh.*

C. Ilse und Ad. Spiecker in Honnef a. Rh. Verfahren, Margarine von Butter unterscheidbar zu machen. [D. R.-P. Nr. 105391][4]). — Dem Rahmfettgemisch werden vor der so-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 938—940. — [2]) Chem. News 80, 113. — [3]) Chemikerzeit. 23, 1028. — [4]) Patentbl. 20, 892.

genannten Verbutterung in Öl gelöste Amidoderivate des Azobenzols, (z. B. Dimethylamidoazobenzol) in geringer Menge zugesetzt. Durch Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure tritt bei so behandelter *Margarine Rotfärbung* auf, bei Butter hingegen nicht. *Sd.*

H. Michaelis in Berlin. Der Ersatz der bei der Kunstbutter-(Margarine-)Fabrikation benutzten Milch durch eine Lösung von Emulsin bezw. durch die das Emulsin enthaltende Mandelmilch. [D. R.-P. Nr. 100922][1]). — Die bei der Margarinefabrikation verwendete Milch wird durch eine Emulsin enthaltende vegetabilische Milch ersetzt. *Sd.*

Mecke. Nachweis von Eigelb in Margarine[2]). — 100 g *Margarine* werden bei 45° geschmolzen und mit 50 ccm einer 1 proz. Kochsalzlösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Die wässerige Lösung wird abgelassen, mit Petroläther völlig entfettet und nach Zusatz von Tonerdehydrat filtriert. Auf Zusatz von etwa 250 ccm Wasser zum Filtrat scheidet sich reichlich *Vitellin* in weißen Flocken ab. *Smdt.*

Balland. Zusammensetzung und Nährwert von Käse[3]). — Hierüber ist bereits nach anderer Quelle im vorigen Jahre referiert worden[4]). *Rh.*

H. Weigmann. Über die Veränderungen des Milchfettes beim Reifen der Käse. Bemerkungen zu Arthur Kirstens Untersuchungen[5]). — Verfasser bleibt dabei, daß der von ihm, sowie von anderen Forschern erbrachte Nachweis für die Zersetzung eines Teiles des Käsefettes durch den Reifungsvorgang des Käses durch die Untersuchung Kirstens[6]) unwiderlegt ist. *Rh.*

Arthur Kirsten. Über die Veränderungen des Milchfettes beim Reifen der Käse. Entgegnung auf H. Weigmanns Bemerkungen[7]). — Allein das Vorhandensein freier, nichtflüchtiger Fettsäuren im reifen Käse ist für den Zerfall im Neutralfett noch keineswegs beweisend. Weigmann müßte zugleich feststellen, daß mit dem Entstehen der Fettsäuren, die sich auch anderswoher bilden können, die absolute Fettmenge während der Reifung eine Abnahme erfährt. *Rh.*

O. Laxa. Chemische Studien über die Reifung von zwei Arten Backsteinkäse[8]). — Untersuchungen mit böhmischen *Harrach-*

---

[1]) Patentbl. 20, 72. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 231—232. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 14—16. — [4]) Compt. rend. 127, 879—881; JB. f. 1898, S. 1192. — [5]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 31—32. — [6]) Daselbst 1, 742—759; JB. f. 1898, S. 1191. — [7]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 353—356. — [8]) Daselbst 2, 851—859.

und *Konopister*käsearten führten zu folgenden Ergebnissen. 1. Die Wassermenge des Käses vermindert sich durch Ausdunsten an der Oberfläche. 2. Die Trockensubstanz vermindert sich durch Zersetzung von Zucker und Eiweißstoffen. 3. Der Milchzucker wird durch anwesende Mikroben, hauptsächlich Milchsäurebakterien und Hefen, völlig zersetzt. 4. Die Milchsäure wird durch Mikroben teils zerlegt, teils mit Hilfe derselben in flüchtige Säuren umgewandelt. 5. Das Caseïn verwandelt sich zum großen Teile in Caseoglutin, weniger in Amidoverbindungen, Ammoniak und flüchtige Fettsäuren. Der Stickstoff vermindert sich in geringer Weise. 6. Die Aschenbestandteile vermindern sich unbedeutend durch mechanische Abreibung. Das Kochsalz verwandelt sie in lösliche Natriumphosphate, die durch Osmose an die Oberfläche gelangen und daselbst unlösliche Calciumphosphate ausscheiden. 7. Die Fettmenge wurde im Innern unverändert vorgefunden, eher noch eine Verminderung nachgewiesen. An der Oberfläche fand ein relatives Anwachsen statt, welches Ergebnis jedoch — wie es scheint — durch das Ausziehen nichtfettartiger Stoffe mittels Äther bedingt ist. Das Oberflächenfett wird zersetzt, die Fett säuren werden frei und infolgedessen wird auch die Säurezahl größer. *Rh.*

S. Fascetti und F. Ghigi. Nachweis von Margarine im Käse [1]). — Zur Fettbestimmung im Käse empfehlen Verfasser, den Käse zunächst mit Wasser von 30 bis 35° auszuziehen und dann das ausgeschiedene Fett mit Äther aufzunehmen. (Kombination der Verfahren von Brehmer und B. Fischer.) Bei der Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren nach der Reichert-Meißl-Wollnyschen Methode gestatten die Modifikationen von Leffmann und Beam einen Zeitgewinn unter Vermeidung von Fehlerquellen. Der Titer der flüchtigen Säuren eines echten Käses liegt über 18, der von Margarinekäse unter 15, meist unter 6, während Käse mit den Zahlen 15 bis 18 die Grenzen der erkennbaren Verfälschungen bezeichnen. Natürliches wie künstliches Fett ändert nach Windisch unter den gewöhnlichen Bedingungen der Reife kaum seinen Gehalt an freien Säuren. Dagegen nehmen nach letzterem die Refraktometerzahlen bei Margarinekäsen bei der Reifung ab; dieselben liegen im Zeißschen Refraktometer bei 35° über 48°, bei echtem Käse unter 47,5°. Die Arbeit enthält noch die vollständigen Analysen von vier Margarinekäsen. *Rh.*

---

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 593—627.

Öle. — Parker C. MacIlhiney. Die Bestimmung der Bromabsorption von Ölen [1]. — Die früher [2] beschriebene Methode der Absorption von Brom verläuft bei Einwirkung der doppelten Menge von Brom, als die Theorie erfordert, augenblicklich, so daß es genügt, die Bromlösung auf das Fett eine bis zwei Minuten einwirken zu lassen. Statt in der früher (l. c.) angegebenen Weise bestimmte Verfasser jetzt die Bromsubstitutionszahl auf jodometrischem Wege nach der Methode von Schweitzer und Lungwitz [3]. Nach der Beendigung der Titration des überschüssigen Broms mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfat setzt man 5 ccm einer neutralen 2 proz. Jodkaliumlösung hinzu und titriert wieder das freigemachte Jod. Die Vorteile des Verfahrens, für das Beleganalysen gebracht werden, beruhen a) in der Beständigkeit und leichten Bereitungsweise der Bromlösung, b) in der kurzen Zeitdauer, c) in der Möglichkeit, die Bromaddition von der Substitution zu trennen und d) in der Billigkeit; in allen diesen Punkten ist das Verfahren dem Hüblschen überlegen. Bei der Bestimmung sind das CCl_4, das Wasser, die KJ- und KJO_3-Lösungen, sowie das Natriumthiosulfat auf Acidität zu prüfen, ferner muß auch der Wirkungswert der CCl_4-Bromlösung durch einen blinden Versuch festgestellt werden. *Rh.*

Welmans. Die Welmanssche Phosphor-Molybdänsäurereaktion zur Erkennung pflanzlicher Fette im Schweineschmalz [4]. — Verfasser verteidigt die von ihm empfohlene Methode gegen die Angriffe Kohlmanns, indem er darauf hinweist, daß, wie er schon in seiner ersten Veröffentlichung über diese Angelegenheit betont hat, darauf zu achten ist, daß die anzuwendenden Reagenzien durchaus rein sein müssen, daß insbesondere das Ammoniak frei von Aminbasen und empyreumatischen Stoffen sein muß. Auch muß das Reagens vor Ammoniakdämpfen geschützt werden. Oxydulverbindungen der Schwermetalle bewirken allerdings eine Grünfärbung des Reagens; solche Stoffe gehören aber in ein reines Schweineschmalz nicht hinein. Dem Vorschlage Kohlmanns, als Vorprüfung die Maumenésche Probe einzuführen, kann Welmans nicht beistimmen, weil je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Ergebnisse erhalten werden. Auch der Umstand, ob die dazu verwendete Schwefelsäure vorher erhitzt wurde oder nicht, kann Unterschiede hervorrufen. Empfind-

[1] Amer. Chem. Soc. J. 21, 1084—1089. — [2] Daselbst 16, 275; JB. f. 1894, S. 2597. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 14, 130; JB. f. 1895, S. 2930. — [4] Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, S. 852—855.

licher als die *Welmanssche Probe* ist die letztgenannte auch nicht. *Smdt.*

B. Kohlmann. Kritische Bemerkungen zur Welmansschen Prüfung auf Pflanzenöle[1]). — Gegenüber den Ausführungen Welmans[2]) hält Verfasser daran fest, daß die Welmanssche Probe eine unsichere ist, wie dies auch von anderer Seite schon betont wurde. Als Vorprüfung wird die von Kohlmann abgeänderte Maumenésche Schwefelsäureprobe[3]) empfohlen, die sicherere Ergebnisse liefert, als die refraktometrische Prüfung. Zahlreiche Schweinefette mit einer Refraktion von 53 und darüber hatten eine Jodzahl von 64, waren also als unverdächtig zu erklären. *Smdt.*

P. Soltsien. Die Welmanssche Reaktion zum Nachweise pflanzlicher Öle[4]). — Nach Soltsiens Beobachtungen ist die *Welmanssche Reaktion*, Umschlag der gelben Farbe einer sauren Phosphormolybdänsäurelösung in grün, auf die in den Ölen enthaltenen Farbstoffe zurückzuführen; die Reduktion in ammoniakalischer Lösung — Auftreten einer blauen Färbung — kann auch bewirkt werden durch Aldehyde, die z. B. in ranzigen Fetten vorhanden sind. Gebleichte ranzige Öle, die in saurer Lösung eine Grünfärbung nicht zeigen, geben ammoniakalisch die Blaufärbung. Werden derartige Öle mit Wasserdampf destilliert, so wird letztere Reaktion erheblich schwächer; das Destillat liefert Blaufärbung. Gefärbte Öle geben auch nach der Behandlung mit Wasserdampf in saurer Lösung die Grünfärbung. Werden also Öle künstlich gebleicht, dann mit Dampf behandelt, so können damit Fette gefälscht werden, ohne daß dies durch die Welmanssche Reaktion entdeckt wird. Das Auftreten einer Blaufärbung andererseits beweist nicht die Gegenwart von Pflanzenfetten; sie kann bedingt sein durch Ranzidität. *Smdt.*

Charles de la Roche in Paris. Verfahren zur Reinigung von Ölen mittels Calciumcarbids. [D. R.-P. Nr. 105570][5]). — Wasser, Säuren und schleimige Verunreinigungen können aus flüchtigen und nichtflüchtigen *Ölen* durch Behandeln mit Calciumcarbid entfernt werden. *Sd.*

Alph. van Engelen. Zur Bechischen Reaktion[6]). — Für das *Bechische Reagens* bestehen verschiedene Vorschriften; teils

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 104—105. — [2]) Daselbst 1898, S. 852; vergl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, S. 107. — [4]) Daselbst 1899, S. 229—231. — [5]) Patentbl. 20, 882. — [6]) Rev. intern. falsif. 12, 90—91.

ist es eine bloße alkoholische Lösung von Silbernitrat in verschiedenen Konzentrationen, teils stellt es eine alkoholisch-ätherische Silbernitratlösung mit mehr oder wenig Salpetersäure dar. Auch die Ausführung der Prüfung ist eine verschiedene; so läßt Milliau die Fettsäuren an Stelle des Fettes prüfen. Hierbei sind wieder zwei Modifikationen zu unterscheiden; entweder scheidet man die Fettsäuren ab und wäscht sie, ohne sie zu schmelzen, mit kaltem Wasser, oder man schmilzt sie und wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Van Engelen hat verschiedene Öle und Butterfett mit dem Reagens geprüft, das einmal eine 0,5 proz. alkoholische Silbernitratlösung darstellte (*A*), das zweite Mal eine etwa 0,3 proz., schwach mit Salpetersäure angesäuerte, alkoholisch-ätherische Silberlösung war (*B*). Die Fette wurden in gleichen Volumen Alkohol gelöst, mit 1 ccm des Reagens versetzt und 15 Minuten lang im Wasserbade erhitzt. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Fett	*A*	*B*
Butterfett	Milchkaffee-Braun	Citronengelb
Frisches gelbes Baumwollsamenöl	Chokoladenbraun	Hellbraun
Altes weißes Baumwollsamenöl	Gelblichbraun	Blaßgelb
Olivenöl	Blaßgelb	desgl.
Erdnußöl	Ganz schwaches Rosa	Ganz schwaches Rosa
Sesamöl	desgl.	desgl.
Mohnöl	Rosa	desgl.

Weiter wurden dann zwei Butterproben und ein Baumwollsamenöl nach dem Milliauschen Verfahren untersucht; die mit Schwefelsäure abgeschiedenen Fettsäuren wurden einmal kalt, das andere Mal heiß ausgewaschen. Sie wurden in der vierfachen Menge Alkohol gelöst und mit 1 ccm 30 proz. Silbernitratlösung versetzt; auf dem Wasserbade wurde die Lösung bis auf ein Drittel eingedampft. Die kalt gewaschenen, daher wohl noch schwefelsäurehaltigen Säuren gaben keine Reaktion, die heiß gewaschenen lieferten starke Braun- bezw. Graufärbungen. Verfasser schließt, daß die Gegenwart von Mineralsäuren die Reaktion verhindert. Versuche, die Frage zu lösen, ob der wirksame Stoff des Baumwollsamenöls in das Milchfett übergeht, führten zu keinem Ergebnis. *Smdt.*

P. Soltsien. Die Bechische Reaktion zur Prüfung auf Baumwollsamenöl[1]). — Zwei Proben von *Baumwollsamenöl*, die durch Ausziehen der Samen mit Petroläther gewonnen wurden, erwiesen sich als schwefelhaltig, ein durch Pressung hergestelltes Öl gab nur eine unsichere Schwefelreaktion. Es ist anzunehmen, daß alle Handelsmarken mehr oder weniger Schwefel enthalten, und daß die *Bechische Reaktion* nicht nur auf einer Silberreduktion, sondern auch auf der Bildung von Schwefelsilber beruht. Um dies nachzuweisen, mußte ein schwefelfreies Rapsöl angewendet werden. Man erhält ein solches, wenn man käufliches Öl zunächst auf 115°, dann auf 150° erhitzt; gleichzeitig wird das Öl dadurch im Geschmack verbessert. Das so behandelte Rapsöl zeigte weder nach dem Schneiderschen, noch nach dem Bechischen Verfahren eine Schwefelreaktion. Andere Rapsölproben wurden auf 200 und 250° erhitzt. Diese Öle wurden zur Herstellung des Bechischen Reagens benutzt. *Cottonöl* und kurze Zeit auf 200° erhitztes *Floridaöl* gaben, ebenso wie kurze Zeit bis auf 200° erhitztes Cottonöl, damit starke Braunfärbungen, während sie mit rapsölfreiem Bechischen Reagens nur schwache Reaktionen gaben; bei dem mit stärker erhitztem Rapsöl hergestellten Reagens fielen die Reaktionen wieder schwächer aus. Cottonöl, das zehn Minuten lang auf 200° und ebenso auf 250° erhitzt war, gab mit keinem der verschieden zusammengesetzten Reagenzien eine Reaktion. Die Bechische Reaktion tritt somit deutlich erst ein, wenn das Reagens Rapsöl enthält; sie bleibt aus, wenn das Öl stark erhitzt worden ist. Eine Erklärung, worauf dies erstere Verhalten beruht, besteht nicht. Verfasser vermutet, daß der Schwefel in den beiden untersuchten Ölen in verschiedenartigen Verbindungen enthalten ist, die aufeinander reagieren. Möglicherweise ist es auch eine im Cottonöl enthaltene Schwefelverbindung, welche die Halphensche Reaktion bewirkt. *Smdt.*

Eug. Charabot und March. Einwirkung von Silbernitrat auf die Fettsäuren von Cottonöl[2]). — Die durch Verseifung von Cottonöl und Fällung mit Mineralsäuren erhältlichen Fettsäuren sind nicht frei von schwefelhaltigen Substanzen. Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf diese Säuren entsteht neben Schwefelsilber das Silbersalz einer Säure vom Schmelzp. 52° als ein brauner Niederschlag. — Auch Olivenöl enthält nach Dupont und Charabot[3]) eine schwefelhaltige Masse und kann daher ebenfalls

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 306—308. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 552—554. — [3]) Daselbst [3] 15, 341; JB. f. 1897, S. 1363.

mit $AgNO_3$ einen mehr oder minder schwarzen Niederschlag geben. Man wird daher bei dem Nachweis von Cottonöl in Olivenöl nur mit einer gewissen Vorsicht diese Reaktionen benutzen können. *Rh.*

D. Holde und R. Pelgry. Die Prüfung auf Baumwollsaatöl nach Halphen[1]). — Eine Nachprüfung der Reaktion bestätigte das auch von anderer Seite gefundene günstige Ergebnis. *Cottonöl* wird nach dem Verfahren als solches und in Mischungen mit anderen Fetten stets entdeckt. Andere Öle geben keine Reaktion; nur *Trane* zeigen beim wiederholten Erhitzen mit dem Reagens einen Stich ins Rötliche. Läßt man jedoch die Flüssigkeit von den Wandungen des Glases herablaufen, so ist diese schwache Färbung nicht mehr zu bemerken; wirklich Cottonöl enthaltende Fette zeigen auch in dünner Schicht die Rotfärbung. Cottonöle, die auf 250° zehn Minuten lang erhitzt worden waren, gaben die Reaktion nicht mehr. Olivenöle werden im allgemeinen mit solchem erhitzten Baumwollsamenöl nicht verfälscht, doch sollen in Amerika Kunstschmalze damit hergestellt werden. Bei der Untersuchung derartig gefälschter Öle und Fette wird man daher neben der *Halphenschen Reaktion* auch noch andere Prüfungsmethoden heranziehen müssen. *Smdt.*

D. Holde und R. Pelgry. Die Halphensche Reaktion auf Baumwollsaatöl[2]). — Die Beobachtung Soltsiens, daß auf 200° erhitztes *Baumwollsamenöl* die *Halphensche Reaktion* in unveränderter Weise gibt, wird als richtig anerkannt; auch wenn das Erwärmen bei 210° stattfand, war nur eine geringe Abschwächung bemerkbar. Dagegen genügte schon ein kurzes Erhitzen auf 250°, um die Farbenreaktion sehr stark zu vermindern oder ganz zum Schwinden zu bringen. Öl, das zehn Minuten lang bei einer Temperatur von 250° gehalten wurde, gab die Reaktion nicht mehr. Der Anschauung Soltsiens, daß in der Praxis das Öl auf 250°, d. h. bis zum Rauchen, nicht erhitzt werde, weil dadurch Geschmacksveränderungen bedingt sind, können sich die Verfasser nicht anschließen. *Smdt.*

P. Soltsien. Die Halphensche Reaktion zum Nachweise von Baumwollsamenöl[3]). — Eine eingehende Prüfung ergab, daß mittels der *Halphenschen Reaktion* in farblosen Fetten bis zu 1 Proz., in gefärbten Ölen 2 bis 5 Proz. Baumwollsamenöl entdeckt werden können. Ein charakteristisches Absorptionsspektrum der Reaktionsflüssigkeit wurde nicht beobachtet. Die Färbung ist auch

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 67—68. — [2]) Daselbst, S. 94—95. — [3]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 106—107.

an Licht und Luft durch Monate hindurch beständig. Die Probe kann daher auch bei gebleichten Ölen Anwendung finden. Die Verwendung von Amylalkohol und eines Salzwasserbades ist nicht nötig. Es genügt, 10 g des zu untersuchenden Fettes mit 2 g einer 1 proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten Reagenzglase am Steigrohr eine Viertelstunde lang im siedenden Wasserbade zu erhitzen. Mit reinem Baumwollsamenöl tritt die Reaktion nach einigen Tagen schon in der Kälte ein. 15 verschiedene, zum Teil ranzige Fette und Öle lieferten keine Rotfärbung mit dem Reagens; das Verfahren liefert also eindeutige Ergebnisse. Ein kurze Zeit auf 200° erhitztes Baumwollsamenöl gab die Reaktion noch deutlich; die Bechische Probe pflegt bei so behandelten Ölen zu versagen. *Smdt.*

P. Soltsien. Die Halphensche Reaktion[1]). — Holde und Pelgry[2]) haben darauf hingewiesen, daß *Baumwollsamenöl* nach dem Erhitzen auf 250° die *Halphensche Reaktion* nicht mehr gibt. Diese Beobachtung wird bestätigt. Ein so hohes Erhitzen dürfte in der Praxis aber nicht vorgenommen werden, weil das Öl dabei bräunlichgelb und deutlich grün fluoreszierend wird, auch einen kratzenden Geschmack annimmt. Ein Erhitzen auf 200°, das dem Öle nicht schadet, beeinträchtigt die in Rede stehende Reaktionsfähigkeit nicht. Wird die Reaktion nach dem von Soltsien angegebenen Verfahren ausgeführt, so empfiehlt sich, nicht zu kurze Zeit zu erhitzen; nach dreiviertel bis einer Stunde wird die Färbung am stärksten. *Smdt.*

P. N. Raikow. Über das Vorkommen von chlorhaltigen organischen Verbindungen im Cottonöl und die Nichtexistenz von schwefelhaltigen Verbindungen in demselben[3]). — Entgegen der früheren Annahme[4]) ist die Rotfärbung des Cottonöles mit dem Phloroglucin-Vanillingemisch nicht auf vorhandene, schwefelhaltige, sondern chlorhaltige Verbindungen zurückzuführen. Der Nachweis der letzteren gelingt durch das Verbrennen des zu prüfenden Öles aus einem Rohrlämpchen in einem mit Wasser oder besser mit Kalilauge benetzten und öfters gedrehten Becherglase. Je nach der relativen Menge des Chlors in dem Öle genügt es, das Lämpchen einige Sekunden oder Minuten fortbrennen zu lassen, worauf dasselbe herausgenommen und in gewöhnlicher Weise auf

---

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 1899, S. 135—136. — [2]) Siehe vorstehend. — [3]) Chemikerzeit. 23, 769—770, 802. — [4]) Daselbst 22, 20, 377; JB. f. 1898, S. 840.

Chlor geprüft wird. Eine schwefelhaltige organische Verbindung war auch nach der Arbeitsweise von Dupont[1]) im Cottonöl nicht zu isolieren. Die darin enthaltene chlorhaltige Verbindung läßt sich mit Wasser nicht daraus extrahieren, ist in Alkohol unlöslich und mit überhitztem Wasserdampf etwas flüchtig. — In Oliven- und Wallnußöl fand Verfasser, entgegen Dupont und Charabot[2]), weder Chlor noch schwefelhaltige Verbindungen. In Kolza- und Rapsöl sind schwefelhaltige Verbindungen enthalten; dieselben lassen sich durch längeres Durchleiten von Wasserdampf vollständig entfernen, so daß das Öl geruchlos wird und die Phloroglucin-Vanillinfärbung nicht mehr gibt. — Unter der Voraussetzung, daß jedes Cottonöl chlorhaltig ist, würde sich darauf seine Erkennung gründen können. Zu diesem Zwecke würde man neben der Phloroglucin-Vanillinreaktion die Verbrennungsprodukte des Öles in der vorher beschriebenen Weise auffangen bezw. mit einer Saugpumpe abziehen, dabei sind aber stets Kontrollversuche erforderlich, da die Laboratoriumsluft nicht immer frei von HCl ist. Bei der Prüfung von mit 6 Proz. Cottonöl versetztem Olivenöl genügte die Verbrennung von 1 ccm Öl, bei 1 Proz. die von 5 ccm zum Nachweis des Chlors. Da bei der Verbrennung der Cl- und Br-haltigen Verbindung die Halogene stets in Wasserstoffsäuren umgewandelt werden, welche leicht aufgefangen werden können, so kann man diese Halogene in ihren brennbaren organischen Verbindungen in der beschriebenen Weise auch quantitativ bestimmen. *Rh.*

P. N. Raikow und N. Tscherweniwanow. Untersuchungen über die Farbenreaktionen von Bechi und Halphen zur Identifizierung des Baumwollsamenöls[3]). — Nach einem Hinweise auf die verschiedenen, oft so gegensätzlichen Modifikationen der Bechischen Reaktion berichten Verfasser über eigene Prüfungen. Entgegen Wilson[4]) fanden sie, daß die Aktivität des Cottonöles gegen Bechis Reaktion auch durch längere Behandlung mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufgehoben wird. Die aktive Substanz ist entgegen den Angaben in Benedikts Analyse der Fette und Wachsarten (1897, III. Aufl., S. 484) in Alkohol völlig unlöslich. Die kleine Menge unverseifbarer Substanz des Cottonöles, welche in Alkohol und Äther löslich ist, verhält sich gegen das Bechische Reagens ganz indifferent, während die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 13, 696; JB. f. 1895, S. 1088. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 15, 341; JB. f. 1897, S. 1363. — [3]) Chemikerzeit. 23, 1025—1028. — [4]) Chem. News 59, 99; JB. f. 1889, S. 2505.

freien Säuren des Cottonöles entgegen Bechi und in Bestätigung der Angaben von Milliau, Tortelli und Ruggeri die Bechische Reaktion normal zeigen. Durch Behandeln mit gewöhnlichem Wasserdampf verliert das Cottonöl seine Aktivität nicht, wohl aber beim Durchleiten von stark überhitztem Wasserdampf, sowie bei zweistündigem Erhitzen auf 210 bis 220°. Auch schon beim Erhitzen auf 150° nimmt die Aktivität des Öles allmählich ab. Ganz analog, wie gegen das Bechische Reagens, verhält sich das Cottonöl gegen die Halphensche Reaktion. — Das Resultat der Prüfung eines Öles auf Cottonöl kann ferner bei sonst ganz gleichen Bedingungen sehr verschieden ausfallen, je nachdem die Prüfung bei Abwesenheit oder Gegenwart von HNO_3 ausgeführt wird; auch die relative Menge der Säure ist dabei von Bedeutung, ferner ist auch die Menge des angewandten Silbernitrats von Einfluß auf das Endresultat. Von den verschiedenen Modifikationen der Bechischen Reaktion halten Verfasser die der italienischen wissenschaftlichen Kommission für die zuverlässigste. — Die Behauptung Soltsiens, daß die Halphensche Reaktion durch Erhitzen des Gemisches auch im gewöhnlichen Wasserbade eintritt, bestätigte sich, ja sie tritt auch sogar bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht auf das Gemisch von Cottonöl, Amylalkohol und S-haltigem CS_2 ein, sehr langsam ferner auch beim mehrtägigen Stehen des Ölgemisches im zerstreuten Tageslichte. Die Erhitzung bei der Halphenschen Reaktion wirkt daher auf die Reaktion nur beschleunigend. Entgegen Soltsien ist der Amylalkohol bei der Halphenschen Reaktion nicht überflüssig, wenn auch die Art seiner Wirkung noch unaufgeklärt ist. Selbst in hermetisch verschlossenen Gefäßen geht die Halphensche Reaktion unter Einwirkung des Sonnenlichts vor sich, weshalb auch, wenn eine Verdunstung des CS_2 ausgeschlossen ist, die Verwendung des Amylalkohols nicht zu umgehen ist. — Eine schwache Rotfärbung kann bei der Halphenschen Reaktion unter Umständen auch allein durch CS_2 hervorgebracht werden; um aber die charakteristische intensive Rotfärbung zu erreichen, ist eine gleichzeitige Einwirkung von CS_2 und S erforderlich. Eine Steigerung des S ist nutzlos, ja kann sogar bei Gegenwart unbedeutender Mengen von Cottonöl in einem Ölgemisch störend auf die Empfindlichkeit der Reaktion wirken. Die Halphensche Reaktion hat sich als zuverlässig bestätigt und wird sie am besten genau nach der Vorschrift von Halphen ausgeführt, wobei man nach Soltsien auch die Erhitzung im gewöhnlichen Wasserbade vornehmen kann. In hellen Ölen wird 0,5 Proz. Cottonöl noch ganz sicher

nachgewiesen und ist diese Menge die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion. *Rh.*

C. Virchow. Über den Verbleib des Phytosterins im Tierkörper bei der Verfütterung von Baumwollsamenöl[1]). — Fütterungsversuche mit Baumwollsamenöl an Hunden und Schweinen ergaben, daß das Phytosterin nicht in das tierische Fett übergeht. Es unterliegt anscheinend einer Umgestaltung, wofür Veränderungen in den Schmelzpunkten sprechen, wenn auch kristallographische Unterschiede sich nicht beobachten ließen. Bei der Fütterung mit dem Baumwollsamenöl treten Oxyfettsäureglyceride in das tierische Fettgewebe über. Doch ist jedenfalls die Auffindung von Phytosterin bezw. der Mischkristalle im Schweinefett immer als ein Beweis für die Verfälschung desselben mit Pflanzenölen anzusehen. — Ein Anhang der Arbeit enthält die Ergebnisse der kristallographischen Untersuchungen von Phytosterin, Cholesterin und Koprosterin seitens Tietze. *Rh.*

J. Lewkowitsch. Notizen über Kakaobutter[2]). — Folgende Werte wurden für Kakaobutter gefunden: Jodzahl 34,55 bis 35,65, Verseifungszahl 192,0 bis 193,5, Reichert-Meißlsche Zahl 0,33 bis 0,83, Schmelzp. 27,2 bis 33°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 48,0 bis 49,2° und Säurezahl 1,1 bis 1,95. Fremde Zusätze in der Kakaobutter, wie Mandelöl, Olivenöl, Haselnußöl, Sesamöl, Kakaonußöl, Palmnußöl, Bienenwachs, Paraffin, lassen sich leicht durch Jod-, Verseifungs- und Reichert-Meißlsche Zahl nachweisen. Größere Mengen Talg (über 10 Proz.) verraten sich durch den erhöhten Schmelzpunkt des Fettes und den Erstarrungspunkt der Fettsäuren, die Gegenwart von Stearinsäure durch die höhere Säurezahl. Geringe Mengen Talg lassen sich nur durch die Untersuchung der unverseifbaren Anteile, durch ihre Prüfung auf *Cholesterin* erkennen. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht, Wärme und Wasser wird Kakaobutter in wenigen Tagen ranzig, doch widerspricht in der *Diskussion* Hehner der Annahme, daß Kakaobutter ebenso leicht ranzig werde wie andere Fette. *Rh.*

Moriz Kitt. Zur Kenntnis des Elaeococcaöles[3]). — Das aus den Samen von *Elaeococca vernicia (syn. Aleurites cordata)*, einer in Japan und China heimischen Euphorbiacee, gewonnene Holzöl ist kalt gepreßt hellgelblich, warm gepreßt etwas dunkler. Bei längerem Aufbewahren nimmt es einen eigentümlichen, unangenehmen, hartnäckigen Geruch an. Mit CS_2 extrahiertes Öl

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 559—575. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18. 556—559. — [3]) Chemikerzeit. 23, 23, 38.

erstarrt beim Verdampfen des Lösungsmittels zu einer kristallinischen Masse, Schmelzp. 34°, während gepreßte Öle am Licht fest werden. Beim Erhitzen des Öles in einer Schale über freier Flamme wird es plötzlich fest zu einer gallertartigen, kaum klebenden, elastischen Masse. Nach Cloëz besteht das Öl zu etwa 75 Proz. aus dem Glycerid der Elaeomargarinsäure, $C_{34}H_{30}O_4$, vom Schmelzp. 48°, einer bis jetzt in keinem trocknenden Öle aufgefundenen Fettsäure. Unter Einwirkung des Lichtes entsteht nach Cloëz das Glycerid der polymeren Elaeostearinsäure. — Bei den vom Verfasser untersuchten Ölproben: a) einer direkt aus China bezogenen Probe, einem blaßgelblichen Öl „Yutshing" bezeichnet, und b) einem etwas dunkler gefärbten, dickflüssigen Öl, wurden folgende Konstanten gefunden:

	a	b		a	b
Spez. Gew. bei 15°	0,9413	0,9439	Schmelzpunkt der Fettsäuren. . .	35—39,5°	35,5—40°
Verseifungszahl	190,7 191,0	191,4 190,9	Verseifungszahl d. Fettsäuren	197,8 197,3	— 196,4
Jodzahl	158,4 157,5	154,6 154,6	Ausbeute an unlösl. Fettsäuren	etwa 82 Proz.	etwa 85 Proz.
Säurezahl	3,9	6,95			
Jodzahl der Fettsäuren	—	169,5			

Die Fettsäuren bilden eine gelbbraune, strahlige, kristallinische Masse und geben in Eisessiglösung mit Brom hauptsächlich flüssige Additionsprodukte neben geringen Mengen eines festen Bromides, das aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 129 bis 130° kristallisiert. Bei der Oxydation der Fettsäuren in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ bleiben die Fettsäuren unverändert, nur sehr geringe Mengen von Dioxystearinsäure und den Linusinsäuren ähnlichen, wasserlöslichen Säuren entstehen neben CO_2 und Essigsäure. Die Probe b) zeigte, am Lichte fest geworden, die unveränderte Verseifungs- und Jodzahl. Nach dem Erstarren bei 282° zu einer gelatinösen Masse ist dieselbe in Benzol nur teilweise löslich und durch alkoholisches Kali vollkommen verseifbar. Die abgeschiedenen, dunkel braungelben, grünlich fluoreszierenden, dickflüssigen Fettsäuren erstarrten erst nach einigen Tagen zu einer kristallinischen Masse vom Schmelzp. 41 bis 46° und ergaben folgende Konstanten: Verseifungszahl (Alkaliblau als Indikator) 198,8, Säurezahl 191,0, Jodzahl 107,6 bezw. 108,4, Acetylsäurezahl 187,6 bezw. 186,9, Acetylverseifungszahl 206,4 bezw. 204,1 und

Acetylzahl 18,0. Aus der geringen Ätherzahl der Fettsäuren 7,8 ist auf die Gegenwart von Anhydriden lactonartiger Natur in den Fettsäuren zu schließen; dagegen deutet die Acetylzahl 18 nur geringe Mengen von Oxyfettsäuren an. — Beim zweistündigen Erhitzen des Öles auf einem Sandbade unter Einleiten von Luft auf 150 bis 180° entsteht ein dickflüssiges Öl mit größeren Mengen von Oxyfettsäuren. Die aus dem derart oxydierten Öle abgeschiedenen Fettsäuren vom Schmelzp. 39 bis 45° ergaben folgende Zahlen: Verseifungszahl 199,5, Acetylsäurezahl 173,5, Acetylverseifungszahl 214,6, Acetylzahl 41,1. *Rh.*

M. Vierth. Zum Nachweis von Arachisöl im Olivenöl[1]. — Es gelingt nicht, durch Farbenreaktionen oder Bestimmung der chemischen Konstanten *Arachisöl* im Olivenöl nachzuweisen. Die einzige Möglichkeit hierfür bietet die quantitative Ermittelung der *Arachinsäure.* 30 g Öl werden mit 12 proz. alkoholischer Kalilauge verseift. Die Fettsäuren werden durch Salzsäure abgeschieden, in warmem 90 proz. Alkohol gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wird mittels Äther vom ölsauren Blei befreit und mit Salzsäure zerlegt. Die abgespaltenen Fettsäuren werden in 150 ccm warmem 90 proz. Alkohol gelöst. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Arachinsäure wird nochmals in heißem Alkohol gelöst und die Lösung dann in gewogener Schale eingedampft. Der Schmelzpunkt der Arachinsäure liegt nicht, wie häufig angegeben, bei 77, sondern bei 71°. *Smdt.*

J. Bellier. Nachweis und Bestimmung des Arachisöles in Speiseölen[2]. — 1 ccm Öl wird mit 5 ccm einer 8,5 proz. alkoholischen Kalilauge verseift; die Lösung wird zwei Minuten lang im Sieden gehalten, dann mit Essigsäure neutralisiert und in Wasser von 17 bis 19° abgekühlt. Tritt ein Niederschlag auf, so setzt man 50 ccm 70 proz., 1 Vol.-Proz. Salzsäure enthaltenden Alkohol hinzu und läßt weiter bei 17 bis 19° stehen. Enthält das Öl mehr als 10 Proz. *Arachisöl*, so tritt ein deutlicher Niederschlag auf, bei weniger als 10 Proz. zeigt sich nach halbstündigem Stehen am Boden eine Wolke, reine Öle bleiben klar. Einzelne tunesische Olivenöle, sowie Cotton- und Sesamöl geben manchmal beim Alkoholzusatz Trübungen. Erwärmt man, bis sich die Trübung löst und stellt dann in Wasser, so bleiben die Proben klar (ein bis zwei Stunden lang), während bei Gegenwart von Arachisöl wieder eine Trübung eintritt. Zur quantitativen Bestimmung verseift man

[1]) Pharm. Zeitg. 43, 924. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 4—9; Ref. Chem. Centr. 70, I, 454—455.

5 ccm Öl mit 25 ccm Lauge, verfährt wie oben, sammelt nach einer Stunde den Niederschlag auf einem Filter und wäscht mit 70proz., genau 1 Vol.-Proz. Salzsäure enthaltendem Alkohol aus, dessen Temperatur 15 bis 20° betragen muß, bis das Filtrat durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird in 25 bis 50 ccm heißem Alkohol von 93 Proz. gelöst; man bringt auf eine Alkoholstärke von 70 Vol.-Proz., läßt eine Stunde lang bei 20° stehen, bringt den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, wie oben angegeben, und zwar zuletzt mit säurefreiem Alkohol, trocknet bei 100° und wägt. Die erhaltene Arachinsäure ist mit 23,81 zu multiplizieren, um sie auf Prozente umzurechnen. Die Methode gestattet den Nachweis von 2 Proz. Arachisöl. *Smdt.*

Fr. Merklen. Nachweis von Arachisöl[1]). — Das neu angegebene Verfahren von Jean[2]) ist nach Verfasser weder qualitativ noch quantitativ genau und beruht auf keiner richtigen experimentellen Grundlage. Versuche ergaben, daß reines arachinsaures Kalium etwa 200 mal weniger leicht löslich in 36grädigem Alkohol ist, als bei Gegenwart der Kaliumsalze anderer Fettsäuren, und daß das von Jean verwandte Kaliumarachinat als unrein anzusehen ist. Einzig und allein ist das Renardsche Verfahren mit seinen Modifikationen zum sicheren Nachweis der Arachin- und Lignocerinsäure bezw. des Arachisöles geeignet. *Rh.*

Jos. Hanus. Über Haselnußöl[3]). — Die reifen Früchte des Haselnußstrauches (Corylus avellana L.) enthalten 50 bis 60 Proz. Öl. Das mit Äther extrahierte goldgelbe Öl von angenehmem Geschmack und Geruch ergab folgende Konstanten: Spezifisches Gewicht bei 15° 0,9169, Verseifungszahl 193,7, Jodzahl 90,2, Hehnersche Zahl 95,6, Reichert-Meißlsche Zahl 0,99, Acetylzahl 3,2 und Glyceringehalt 10,41 Proz. Die unlöslichen Fettsäuren zeigten die Verseifungszahl 200,6, Jodzahl 90,6 und das mittlere Molekulargewicht 279,0. Die ungesättigten Fettsäuren hatten die Verseifungszahl 198,5, Jodzahl 91,3, mittleres Molekulargewicht 282,0 und Maumenésche Zahl 36,2. Das Öl zeigt keine charakteristischen Farbenreaktionen; zu seinem Nachweis eignet sich am besten die Jodzahl. Auch die Elaïdinprobe — Bildung einer grünen, halbfesten Masse — kann dabei gute Dienste leisten. Das Öl setzt sich zusammen aus 85 Proz. Ölsäure, 10 Proz. Palmitin- und Stearinsäure (etwa im Verhältnis 100 zu 10) und 0,5 Proz.

---

[1]) Monit. scientif. [4] 13, I, 254—256. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 3, 220; JB. f. 1898, S. 1206. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 617—622.

Phytosterin. Arachinsäure ließ sich nicht darin nachweisen. Bei der Darstellung des Phytosterins vereinigte Verfasser das Verfahren von Bömer mit dem von Tortelli und Ruggeri in folgender Weise: 20 g des Öles werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (30 g KOH in 100 ccm 80proz. Alkohol) verseift, vom Alkohol befreit, in Wasser gelöst und im Scheidetrichter zweimal mit je 150 ccm Äther und dann noch einmal mit 50 ccm Äther durchgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des größeren Teiles des Äthers wird der Rückstand mit Wasser ausgeschüttelt und zu der anderen Seifenlösung gefügt. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung in einer Platinschale wird der Trockenrückstand als Rohphytosterin gewogen, in Benzol gelöst, zur Trockne verdampft und mit 5 ccm heißem Methylalkohol aufgenommen, woraus das Phytosterin schön auskristallisiert. *Rh.*

J. J. A. Wijs. Beitrag zur Kenntnis der Jodzahl des Leinöles[1]). — Die Angaben über die *Jodzahl des Leinöles* sind sehr verschieden. Zum Teil ist dies bedingt durch Verschiedenheiten in der Ausführung der Bestimmung; andernteils aber spielen auch Unterschiede in der Herkunft der Öle eine Rolle. Verfasser hat nach der von ihm vorgeschlagenen Methode mittels Jodchlorid und Eisessig die Jodzahlen einer größeren Anzahl (69) von Leinölproben bekannter Herkunft bestimmt und gefunden für: Holländisches Leinöl 191,5 bis 201,8, englisch-indisches 182,2 bis 187,5, La Plata-Leinöl 174,7 bis 182,7, nordamerikanisches Leinöl 177,8 bis 188,5, russisches Leinöl a) aus Nordrußland 188,5 bis 200,0, b) Mittelrußland 188,9 und 189,1, c) Südrußland 176,3 bis 186,3. Bei Ölen aus gemischter Saat (17 Proben) schwankten die Jodzahlen zwischen 178,7 und 199,1. In der Abhandlung wird der Grad der Verunreinigung verschiedener Leinsaatarten mit fremden Samen besprochen und auch auf den Parallelismus hingewiesen, der zwischen Jodzahl und spezifischem Gewicht besteht. Beide ändern sich in gleichem Sinne. *Smdt.*

Augustus H. Gill und Augustus C. Lamb. Die analytischen Konstanten amerikanischer Leinöle[2]). — Die in üblicher Weise untersuchten Öle — zur Maumenéprobe wurden dieselben mit schwerem Mineralöl gemischt und ein bis zwei Stunden stehen gelassen — ergaben folgende Konstanten:

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 29—31. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 29—30.

	Spez. Gew. bei 15,5° C	Valentas Probe Grade Cels.	Maumenés Probe Grade Cels.	Jodzahl nach 4 Stunden	Jodzahl nach 18 Stunden	Trockenzeit Stunden
Western raw . . .	0,933	79	97	174,7	180	72
Western	0,932	70	90	169,7	180	72
Western special .	0,934	73	105	178,0	178	72
Old Calcutta . . .	0,931	71,5	106	167,5	178	72
Eastern oil	0,931	73	105	168,0	168	72
Western boiled . .	0,936	74	100	178,8	178,8	18
Eastern boiled . .	0,938	59,5	101	169,5	171	18
Acid bleached . .	0,934	52,5	103	160,0	160	84
Bleached without acid	0,932	60	105	162,0	162	84
Menhadentran[1]) .	0,934	73,5	135	157,0	181	84
Gewöhnliche Konstanten	0,931 bis 0,937	57 bis 74	103 bis 126	—	170 bis 188	—
Durchschnitt . . .	0,934	—	111	—	176	—

Rh.

W. Lippert. Zur Sauerstoffmethode nach Livache[2]). — In Glasschalen von 10 bis 12 cm Durchmesser wurden 8 bis 10 g Kupferpulver ausgebreitet, auf welches 60 Tropfen des zu untersuchenden *Leinöles* so gebracht wurden, daß sie sich nicht berührten. Das Kupferpulver wirkt als Sauerstoffüberträger sehr gut; es wird dabei zugleich vom Öle angegriffen. Nachdem das Maximum der Gewichtszunahme erreicht ist, tritt Gewichtsabnahme ein, was Weger bei Verwendung von Bleipulver nicht beobachten konnte. Poröse Körper, von denen man erwarten sollte, daß sie die Sauerstoffaufnahme begünstigen, fördern sie nur, wenn sie chemisch eingreifen. Bei Versuchen mit Seesand und Bimsstein war die Sauerstoffaufnahme nur eine geringe und die nach dem Gewichtsmaximum eintretende Abnahme eine rapide. Die nach dem Livacheschen Verfahren erhaltenen Zahlen gestatten keinen sicheren Schluß auf die Brauchbarkeit eines Leinöles zur Firnisfabrikation. *Smdt.*

Walter Lippert. Über Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Gegenwart von Mineralölen[3]). — Verfasser verweist auf seine früheren Versuche[4]), die durch Weger[5]) bestätigt worden sind.

[1]) Zum Vergleich herangezogen, da derselbe vielfach zur Verfälschung von Leinölen dient. — [2]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 65—67. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 513—515, 540—543. — [4]) Daselbst 1898, S. 431; JB. f. 1898, S. 1211. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 507, 614; JB. f. 1898, S. 1213.

Nach letzterem zeigen auch Harzöle und Kolophonium eine Gewichtszunahme, so daß die Sauerstoffzahl oder das Gewichtsmaximum für das Tafelverfahren allein nicht als ausschlaggebend angesehen werden kann. Jedoch geben die in gewissen Zeitabständen ermittelten Zahlen bis zur Erreichung des Maximums und der nachher erfolgenden Abnahme ein Bild über den Verlauf des Trockenvorganges. Je schneller z. B. die Sauerstoffaufnahme beginnt, desto besser das Antrocknen, und je schneller das Maximum erreicht ist, desto schneller auch das Durchtrocknen. — Verfasser wendet sich sodann gegen Kißling[1]), dessen Untersuchungen er jeden Wert abspricht. Versuche mit Firnissen nach Zusatz verschiedener Arten von Mineralölen ergaben, daß stets mit wachsendem Zusatze auch das Gewichtsmaximum der Leinöle und Firnisse gedrückt wird. Dagegen wird die Trockendauer bei dem Tafelverfahren nicht in allen Fällen der zunehmenden Größe der Mineralöle entsprechend verkürzt, aber auch nicht befördert. Kurz nach dem Aufstreichen oder während der Versuche werden die Mineralöle nach der Oberfläche der Firnishaut abgeschieden; bei starken Verfälschungen (50 Proz.) hatten sich sämtliche Mineralöle, auch das leicht flüchtige Paraffinöl, in dicken Tropfen an der Oberfläche abgelagert. Die vom Verfasser früher empfohlenen Aluminiumtafeln haben sich insofern unpraktisch gezeigt, als sie bei der Reinigung mittels Lauge besonders in der Wärme durch H-Entwickelung stark abgenutzt und leicht verbiegbar werden. Ganz vorzüglich haben sich sehr dünne Glastafeln bewährt von einer Randstärke von nur 0,2 mm (Bezugsquelle derselben, sowie der sonstigen vom Verfasser für die Sauerstoffabsorption der Öle angegebenen Apparate: Gustav Riedel, Leipzig, Windmühlenstraße 42). *Rh.*

Richard Kißling. Über die Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Öle[2]). — Eine Erwiderung auf die Kritik von Lippert[3]). *Rh.*

Walter Lippert. Zur Gewichtsveränderung trocknender Öle[4]). — Polemik gegen Kißling[5]). *Rh.*

Max Weger. Öl- und Firnisanalyse mittels Refraktometers[6]). — Entgegen Hefelmann und Mann[7]) ergibt das Refraktometer bei Firnissen und Firnisölen doch nicht so einwandsfreie Schlüsse,

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1898, S. 1016; JB. f. 1898, S. 1211. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 715—717. — [3]) Vergl. vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 829—830. — [5]) Vergl. vorstehendes Referat. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 297—300, 330—333 — [7]) Pharm. Centr.-H. 1895, S. 685; JB. f. 1895, S. 2999.

als es ursprünglich den Anschein hatte. Auch eignet es sich nicht zur Vorprüfung. So lenken zunächst alle Öle, die längere Zeit der Einwirkung der Wärme oder des Sauerstoffs ausgesetzt waren, stärker ab, als die entsprechenden rohen. Ferner kann man gekochte, geblasene und lange bei Luftzutritt aufbewahrte Öle mittels Refraktometers nicht voneinander unterscheiden. Da weiter alle diese Öle eine erhöhte Ablenkung geben, kann man aus dieser nicht auf die Anwesenheit von Harz, Harzöl oder Harzpräparaten, die ebenfalls sehr hoch ablenken, schließen. Nicht trocknende Öle verhalten sich anscheinend ebenso wie die trocknenden. In Übereinstimmung mit den Versuchen von Hefelmann[1]) und von Schick[2]) erhöht 1 Proz. Resinat — und ebenso ein- bis zweistündiges Erhitzen auf 150° — die Refraktion um etwa 1°. Alle luftdicht verschlossenen Firnisse hatten sich in einem bis anderthalb Jahren hinsichtlich der Refraktion nicht geändert, dagegen waren die offen gestandenen Firnisse in allen Fällen, und zwar je nach der Dauer der Aufbewahrung infolge spontaner Sauerstoffaufnahme in der Refraktion ganz bedeutend gestiegen. Licht übt dabei einen höchst geringen Einfluß aus. Nach den Versuchen von Schick sind die Werte für Mineralöle teils über, teils unter denen des Leinöles; Harz und Harzöl lenken weit über 105° ab; chinesisches Holzöl weit über 100°; Petroleum und die leicht flüchtigen Mineralöldestillate, wie solche als Terpentinölersatz verwandt werden, zeigen eine niedrige Refraktion. Ein Vergleich der vom Verfasser erhaltenen Zahlen mit den von Hefelmann und Mann für reinen Firnis angegebenen Grenzwerten 80,6 bis 84,2 zeigt folgendes: Alle längere Zeit an der Luft gestandenen, völlig reinen Firnisse mit nur normalem Resinatgehalt, ferner auch frisch bereitete Firnisse oder Öle, die längere Zeit erhitzt waren, oder mit Luft geblasen bezw. ozonisiert waren, alle diese völlig reinen Firnisse können Zahlen über 84,2 liefern. Andererseits können mineralölhaltige Firnisse je nach der Natur des Mineralöles eine Refraktion über, innerhalb oder sogar unterhalb der Grenzzahlen zeigen. Man hat daher stets auf Mineralöl und bei über normal ablenkenden Firnissen noch auf Harz und Harzöl zu prüfen und eventuell, wenn diese alle abwesend sind, die Oxysäuren zu bestimmen. Bei Gegenwart von Kohlenwasserstoffen läßt sich aus der Refraktion überhaupt nichts weiter folgern; bei Abwesenheit derselben wird ein innerhalb der Hefelmannschen

[1]) Pharm. Centr.-H. 1895, S. 685; JB. f. 1895, S. 2999. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 29.

Grenzzahlen ablenkender Firnis unverfälscht sein, ohne daß jedoch ein stärker ablenkender verfälscht zu sein braucht. — Die Arbeit enthält die Versuchsergebnisse in sechs Tabellen niedergelegt, denen Verfasser einige erklärende Worte beifügt betreffs der außer der Refraktion bestimmten Eigenschaften der Firnisse, wie Sauerstoffaufnahme in dünner Schicht, Trockenzeit, Konsistenz, Farbe, Durchsichtigkeit und Satz. *Rh.*

J. Hertkorn in Berlin. Verfahren zur schnellen Oxydation der trocknenden Öle durch Vermischen derselben mit lockeren, pulverförmigen Stoffen und Lüften zwecks Herstellung von Linoleum und Korkplatten. [D. R.-P. Nr. 100917][1]). — Das mit oder ohne Sauerstoffüberträger und Erdalkaliverbindungen gemischte oder gekochte Öl wird auf lockeren, pulverförmig leichten Stoffen ausgebreitet und in einem Rührwerk einem heißen oder kalten Luft- oder Sauerstoffgasstrome ausgesetzt. *Sd.*

J. Hertkorn in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Linoleum und künstlichem Leder aus den Fettsäuren trocknender Öle. [D. R.-P. Nr. 101838][2]). — An Stelle der trocknenden Öle des Patentes Nr. 100917[3]) werden die Fettsäuren derselben für sich oder mit trocknenden Ölen, wie Holzöl, Leinöl, Baumwollsaatöl, gemischt angewendet. *Sd.*

W. F. Reid. „Velvril“-Material, ein neuer Ersatz für Kautschuk und Guttapercha[4]). — „Velvril“ wird durch Nitrieren von *Leinöl* oder noch besser *Ricinusöl* mittels starker HNO_3 und Mischen der entstandenen, 4 bis 5 Proz. N enthaltenden Verbindung mit Nitrocellulose als eine homogene Masse gewonnen. Es soll zu allen denselben Zwecken wie Kautschuk und Guttapercha dienen, zu Maschinenriemen, Isolierdrähten, Schläuchen und Röhren, ferner Verwendung in der Textilindustrie, zur Darstellung von Cementen, Firnissen, Ölfarbenunterlagen, sogenanntem Patentleder u. s. w. finden. *Rh.*

Friedrich Dörner. Chemische Untersuchung eines antiken Wasserleitungskittes[5]). — Proben von den Tonleitungen des Theaters von Ephesus sowie von einer Steinrohrleitung bei Smyrna, die dem 2. bis 3. Jahrh. n. Chr., vielleicht auch einer früheren Zeit angehörten, ergaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

CaO	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	MgO	Na_2O	SiO_2	CO_2	H_2O	Organische Substanz
52,7	0,2	0,7	0,5	1,6	40,4	0,9	2,8 Proz.

[1]) Patentbl. 20, 64. — [2]) Daselbst, S. 188. — [3]) Vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 972—977, 1085. — [5]) Wien. Akad. Ber. 108, 14—20; Monatsh. Chem. 20, 265—271.

Aus der organischen Substanz wurde a) ein ätherlöslicher Teil isoliert; derselbe ergab bei Behandlung mit Alkohol 1. aschenfreie Kristalle vom Schmelzp. 67° und Erstarrungspunkt 62,3°. Dieselben erwiesen sich als ein Gemisch von etwa 90 Tln. Stearinsäure und 10 Tln. Palmitinsäure; 2. einen aschenfreien braunen Sirup, der saure Eigenschaften zeigte, 23,54 Proz. Jod addierte und ein unentwirrbares Gemenge von gesättigten und ungesättigten Verbindungen enthielt; b) ein ätherunlöslicher Teil, bestehend anscheinend aus Huminsubstanzen. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt in dem Kittmaterial der von Vitruvius bezw. Plinius erwähnte Ölkitt vor, welcher durch Zusammenreiben von „lebendem" Kalk und Öl (Olivenöl) erhalten wurde. Bei Versuchen über Mischungen von Kalk mit Oliven- und Leinöl erhärtete das Gemisch von 2 Tln. luftzerfallenem Kalk und 1 Tl. Olivenöl am schnellsten. Auch die Alten werden sich offenbar einer ähnlichen Mischung bedient haben. *Rh.*

J. J. A. Wys. Ein Beitrag zur Kenntnis des Macassaröles [1]). — Verfasser hat das Öl der Samen von Schleichera trijuga Willd. von Celebes, das in Indien unter dem Namen Macassaröl oder Ketjatkiöl geschätzt wird, untersucht, und teilt die charakteristischen Konstanten dieses Öls zugleich mit den dafür von anderer Seite gefundenen Werten mit. *Op.*

L. Archbutt. Notiz über Maisöl [2]). — Verfasser fand folgende Konstanten: Spez. Gew. bei $15^1/_2{}^0$ 0,9243, Viskosität bei $15^1/_2{}^0$ 0,789, Maumené-Probe 81,6°, Verseifungszahl 189,7, Jodzahl 122,7, Unverseifbares 1,69 und freie Säure, berechnet als Ölsäure, 2,4. Kalte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,375 färbt beim Schütteln hellrot. Maisöl ist ein halbtrocknendes Öl, für Schmierzwecke nicht geeignet. Auf Baumwolle gespritzt, oxydiert es sich nicht so rasch als Cottonöl, erhitzt sich aber immerhin in gefährlicher Weise. *Rh.*

John C. Umney und Ralph S. Swinton. Mandel- und andere Kernöle [3]). — Die in der britischen Pharmacopöe angegebene Prüfung von Mandelöl auf Pfirsichöl u. s. w. vermittelst Durchschütteln von 2 ccm des Öles mit 1 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser — ist nach Verfasser nicht zuverlässig genug. *Rh.*

Robert Herrmann. Über das fette Öl des Quittensamens [4]). — Das aus frischen Samen (Sem. Cydomae) in einer Ausbeute von 14,37 Proz. mit Äther extrahierte Öl von gelber Farbe und angenehmem, schwach mandelölartigem Geruch ergab folgende

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 255—257. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 346—347. — [3]) Pharm. J. 63, 106. — [4]) Arch. Pharm. 237, 358—368.

Konstanten: Spez. Gew. bei 15° 0,922. Viskosität bei 17° nach Schüblers Methode 16,4. Brechungsindices im Abbéschen Refraktometer für grün 1,47248 und für rot 1,47292. Das Öl ist ohne Wirkung auf das polarisierte Licht; das Spektrum zeigt im Blau-Violett dunkle Absorptionsbänder. Erstarrungspunkt — 13,5° C. 1000 g 95 proz. Alkohol lösen 41,5 g Öl, das auch in Äther, Benzol, Petroläther und CS_2 löslich ist. Säurezahl 31,7, Köttstorfersche Zahl 181,75. Ätherzahl 150,05. Reichert-Meißlsche Zahl 0,508. Hehnersche Zahl 95,2. Hüblsche Jodzahl 113. — Das *Quittensamenöl* ist schwach trocknend und nahm auch bei der Elaïdinprobe eine salbenartige Konsistenz an. Das Öl enthält eine flüssige ungesättigte Säure, $C_{17}H_{32}(OH)COOH$, die durch ihre Acetylzahl (153,5), durch ihre Verseifungszahl (186,3), durch die Elementaranalyse, durch das Molekulargewicht (282, Theorie 298) sowie durch Derivate (s. u.) charakterisiert wurde. Sie bildet ein hellgelbes Öl von schwachem Geruch, das an der Luft sich dunkler unter Erhöhung des spez. Gew. — 0,8931 — färbt. Der Äthylester der Säure, $C_{20}H_{38}O_3$, stellt eine bewegliche, etwas fluoreszierende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und schwach kratzendem Geschmack dar. Spez. Gew. 0,8861. Siedep. 223 bis 226° bei 7,5 mm Druck. Molekulargew. 336 (Theorie 326), Verseifungszahl 167,5. Acetylzahl 149,5. Ba-Salz der flüssigen Säure $[C_{17}H_{32}(OH)COO]_2Ba$, gelbliche, durchschimmernde Masse vom Schmelzp. 79°. Ag-Salz, zersetzlicher Niederschlag. Bromverbindung der Säure, $C_{18}H_{34}O_3Br_2$, entsteht aus der Lösung von 1 g der Säure $C_{17}H_{32}(OH)COOH$ in 20 ccm Petroläther auf Zusatz von 1 g Brom in 20 ccm Petroläther in Form farbloser, weicher, silberglänzender Nadeln vom Schmelzp. 108°. Außer dieser ungesättigten Säure enthält das Öl mindestens zwei verschiedene gesättigte Fettsäuren, von denen die eine mit Sicherheit als Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, identifiziert durch ihren Äthylester, vom Schmelzp. 12°, erkannt wurde. Die andere, in weit geringeren Mengen vorhandene Säure vom Schmelzp. 42° ist vielleicht ein Isomeres der Pentadecylsäure. Die aufgefundenen Säuren enthalten das Quittensamenöl zumeist als Glyceride gebunden; es wurden aus dem Öl 4,1 Proz. Glycerin gewonnen. *Rh.*

Chemische Fabrik Dr. H. Nördlinger in Flörsheim bei Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung eines mit Mineralölen und Wasser mischbaren Produktes aus Ricinusöl. [D. R.-P. Nr. 104499][1]. — Ein Teil des Ricinusöles wird abdestilliert und

[1]) Patentbl. 20, 680.

zwar soweit, daß im Rückstande noch keine Ausscheidung erfolgt. Dieser flüssige Rückstand besitzt dann die im Patente angeführten Eigenschaften. *Sd.*

Harold Gripper. Über die Veränderung von Rüböl bei längerem Stehen [1]. — Rüböl erleidet bei längerem Stehen (4 bis 10 Jahre) ähnliche Veränderungen, wie Thomson und Ballantyne [2]) bei geblasenen Rübölen beobachtet haben, d. h. die Viskosität, das spezifische Gewicht, der Gehalt an niederen Fettsäuren und die Verseifungszahl hatten zugenommen, die Jodzahl war gesunken. Eine direkte Beziehung zwischen dem Grad der Veränderung und der Zeitdauer ließ sich nicht auffinden. Bei Luftabschluß waren nur ganz unbedeutende Veränderungen eingetreten. *Rh.*

A. Bömer. Über den Nachweis von Sesamöl. Vorläufige Mitteilung [3]. — Gemeinsam mit Winter hat Verfasser zunächst das *Sesamin* näher untersucht, das neben Phytosterin aus dem Sesamöl durch Ausschütteln der alkoholhaltigen, wässerigen Seifenlösung mit Äther gewonnen wird. Das Sesamin ist sehr leicht löslich in Chloroform; bei 20° lösen 100 ccm Äther 1,015 g, Petroläther 0,07 g, Alkohol 0,265 g. Diese Schwerlöslichkeit des Sesamins in Äther ermöglicht seine Trennung vom Phytosterin, indem man den unverseifbaren Anteil des Öles aus Alkohol umkristallisiert und die von der Mutterlauge befreite Kristallmasse so lange mit geringen Mengen Äther behandelt, bis dieser farblos bleibt und frei von Phytosterin ist. Die unter dem Mikroskop leicht zu unterscheidenden Phytosterin- und Sesaminkristalle lassen sich noch durch ihr Verhalten gegen ein unter Abkühlung hergestelltes Gemisch von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und konzentrierter H_2SO_4 charakterisieren. Im trockenen Kristallgemisch färbt sich Sesamin mit 2 bis 3 Tropfen dieses Gemisches unter dem Mikroskop braungrün, dann blaugrün, schließlich dunkel kirschrot bis rotblau; Phytosterinkristalle verändern dagegen weder Farbe noch Kristallform. Sesamin kristallisiert in farblosen, rundlichen, unregelmäßigen Kristallen oder in großen Nadeln, viel dicker als die Phytosterinnadeln. Sesamin schmilzt bei 120 bis 122°, ein Gehalt an Phytosterin erniedrigt den Schmelzpunkt bis auf 110 bis 112°. Doch hindert der Gehalt an Sesamin durchaus nicht den Nachweis des Pflanzenöles nach der Phytosterinprobe. Die Sesaminlösungen sind stark rechtsdrehend. Der Gehalt des Sesamöls

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 342—343. — [2]) Daselbst 11, 506; JB. f. 1892, S. 2888. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 705—709.

an Sesamin beträgt etwa 0,2 bis 0,5 Proz. Eine alkoholische Lösung von Sesamin gibt mit konzentrierter H_2SO_4 eine klare violette Lösung. Verfasser beschreibt auch das Verhalten von Cholesterin, Phytosterin und Sesamin in Chloroform gegenüber konzentrierter H_2SO_4 und auf Zusatz von Alkohol, wobei durch letzteren der beim Sesamin eine Blaufärbung hervorrufende Farbstoff in Flocken abgeschieden wurde. Sesamin ist im übrigen sehr wenig reaktionsfähig und läßt sich z. B. nicht mit Essigsäure oder Buttersäure verestern. Die Mutterlauge von Phytosterin und Sesamin enthält nach Villavecchia und Fabris ein rotes Öl, den Träger der Baudouinschen Reaktion, doch gelang es nicht, den die Reaktion hervorrufenden Körper zu isolieren. Beim Durchschütteln der Mutterlauge mit Tierkohle erhält man eine hellbraune bis braunrote harzartige Masse, welche die Baudouinsche Reaktion noch in einer Verdünnung von 1:500000 deutlich gibt, und die auch aus dem Sesamöl selbst auf diese Weise sich gewinnen läßt. Bei achttägigem Stehen von Sesamöl auf dem Wasserbade verschwindet der die Baudouinsche Reaktion gebende Körper, so daß bei der Untersuchung von Margarine auf Sesamöl dieselbe nur so lange bei möglichst niedriger Temperatur zu erwärmen ist, wie es zur Gewinnung eines klaren Fettes erforderlich ist. *Rh.*

J. Bellier. Die Farbenreaktionen des Sesamöles und drei neue charakteristische Reaktionen desselben [1]). — Das *Behrenssche Reagens*, ein Gemisch gleicher Teile Schwefel- und Salpetersäure, liefert eine hellgrüne, schnell in dunkelbraun übergehende Färbung; es finden sich jedoch reine Olivenöle, die auch eine schwache Grünfärbung geben. Mischt man 100 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 10 ccm Salpetersäure und 50 ccm Wasser und wendet diese Mischung an, so erhält man eine Grünfärbung, die weniger schnell braun wird. Die *Bishopsche Reaktion*, Salzsäure mit dem gleichen Volumen Öl geschüttelt, ist wenig empfindlich. Die Säure scheidet sich nach 24stündigem Stehen im Licht mit grünblauer Farbe ab, jedoch erst, wenn 10 bis 15 Proz. Sesamölzusatz vorliegt. Das *Reagens von Baudouin*, Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 mit etwas Zucker, zeigt Sesamöl bis zu 2 Proz. herab an. Einige Olivenöle aus Tunis, Algier und Portugal geben ebenfalls Rotfärbung. Die Fettsäuren dieser Öle geben aber, nach Millieau, die Reaktion nicht mehr. Das *Reagens von Villavecchia und*

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 217—220; Ref. Chem. Centr. 70, II, 453—454.

Fabri, Furfurol und Salzsäure, verhält sich wie das Baudouinsche. Sehr empfindlich ist das *Reagens von Tocher*, 14 ccm Salzsäure und 1 g Pyrogallol, von dem ein dem Öl gleiches Volumen mit diesem geschüttelt wird. Die Säure wird abgehoben und fünf Minuten gekocht. Sesamöl gibt eine Purpurfärbung. *Cavallis Reagens*, 3 Tle. Salzsäure und 2 Tle. Salpetersäure, ist wenig empfindlich (10 Proz.). Beim Schütteln mit dem Öl entsteht ein lebhaftes Rot. Eine Mischung von 100 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Wasser und 2 g Ammoniumvanadat gibt, mit Sesamöl geschüttelt, sofort ein intensives Grün, das in Schwarzgrün übergeht. Die Empfindlichkeit ist nicht groß. Bessere Ergebnisse liefert eine Mischung von 100 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Wasser und 10 ccm einer 40 proz. Formaldehydlösung. Gleiche Volumina Öl und Reagens liefern beim Schütteln eine schwarzblaue Färbung. Die Empfindlichkeit geht bis zu 1 Proz. Werden 2 ccm Öl in einem Reagenzglase mit 2 ccm eines mit Resorcin gesättigten Benzols und 2 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 geschüttelt, so tritt eine intensiv blauviolette Färbung ein. Bedingung ist, daß die Salpetersäure frei von nitroser Säure ist. Die Säureschicht ist blaugrün gefärbt. Andere Öle färben sich teilweise auch violett, doch ist die Säureschicht anders gefärbt. Die Empfindlichkeit ist bis zu 1 Proz. *Smdt.*

Wilhelm Kerp. Über die Baudouinsche Reaktion[1]). — *1. Reinigung des Furfurols.* Durch zweimalige Rektifikation des Handelsproduktes unter vermindertem Druck erhält man reines Furfurol als eine vollkommen farblose, wasserklare Flüssigkeit von sehr starkem Lichtbrechungsvermögen, die unter 20 mm Druck bei 63,5 bis 64° siedet. Dasselbe färbt sich an der Luft schnell gelb, doch halten sich etwa 20 proz. alkoholische Lösungen in vollgefüllten Flaschen und im Dunkeln sehr gut. Eine Lösung von 1 ccm farblosem Furfurol in 100 ccm Alkohol ist fast unbegrenzt haltbar. — *2. Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Furfurollösungen.* Die Reaktion zwischen Furfurol und Salzsäure ist von der absoluten Menge und der Verdünnung des Furfurols, sowie von der Menge der Salzsäure abhängig. Dem jeweiligen Grade der Verdünnung entspricht eine bestimmte Menge Salzsäure, damit diejenige Konzentration erreicht werde, bei welcher die Reaktion noch vor sich geht. Auch braucht die Reaktion, zumal bei fortschreitender Verdünnung, bis zu ihrem sichtbaren Eintritt eine merkliche Zeit und unterscheidet sich

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 473—480.

hierdurch von der Sesamölreaktion, welche bei weitem schneller eintritt und viel empfindlicher ist. Die letztere ist stets bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur auszuführen, da sonst leicht die Gefahr einer Täuschung vorliegt. Auch die Konzentration der Salzsäure spielt eine Rolle, und dürfte in zweifelhaften Fällen die Anwendung einer Salzsäure vom spez. Gew. 1,16 zu empfehlen sein. — *3. Darstellung von Furfuramid und sein Verhalten in alkoholischer Lösung zu Salzsäure.* Das von Sohn[1]) empfohlene Furfuramid bietet keine Vorteile gegenüber dem Furfurol. Unter Umständen kann sogar die gelbe Färbung des Furfuramids, besonders auch die Bildung eines grüngelben Salzes mit HCl, die Baudouinsche Reaktion beeinträchtigen. — *4. Über die Grenzen der Baudouinschen Reaktion.* Unter der Voraussetzung, daß die Konzentration der Sesamölmischung 2,5 Proz. nicht überschreitet, liegt die Empfindlichkeitsgrenze zwischen 0,005 und 0,0025 g. Bei weiterer Verdünnung muß die absolute Menge des Sesamöls erhöht werden. Bei einer Mischung von 0,2 Proz. Sesamöl beträgt die noch nachweisbare Menge etwa 0,025 g. Danach lassen sich noch mit Sicherheit 2 bis 2,5 g Sesamöl, entsprechend 20 bis 25 g Margarine, die 10 Proz. Sesamöl enthält, in 1 kg Butter, also in 1 Ctr. Butter 1 bis $1^1/_4$ kg Margarine erkennen. Bei der Prüfung der Margarine empfiehlt sich übrigens, statt 10 ccm HCl nur 5 ccm anzuwenden, da die Reaktion dann schärfer eintritt. — *5. Über die Eigenschaften der bei der Baudouinschen Reaktion entstehenden roten Farblösung.* Eine colorimetrische quantitative Bestimmung des Sesamöls gelang nicht, da einmal keine geeignete Vergleichslösung gefunden wurde und andererseits sich die Farblösung zu schnell verändert. Auf Zusatz von Wasser wird die Färbung zunächst matt und dann immer mehr orange und geht beim Schütteln mit Äther in diesen mit Gelbfärbung über, obwohl anfänglich darin nicht löslich. Auf Zusatz von starken Mineralsäuren tritt wieder Rotfärbung ein; wie Äther verhalten sich auch Benzol, Chloroform, CS_2 und Petroläther. Man hat wohl anzunehmen, daß der eigenartige Bestandteil des Sesamöls sich in irgend einer Weise mit dem Furfurol zu einer Substanz vereinigt, die sich unter Aufnahme der Elemente der zur Reaktion verwandten Säure rot färbt. Wasser wirkt auf diese rote Substanz zersetzend, etwa unter Abspaltung der Säure, ein. Die neue Substanz ist dann in Äther mit gelber Farbe löslich und stellt in Berührung mit starken Säuren die

[1]) Milchzeit. 27, 498; JB. f. 1898, S. 1182.

ursprüngliche rote Substanz wieder her. Analog verhalten sich die Färbungen, die Furfurol allein mit Säuren gibt; nur sind die Farbtöne hier matter und weniger stark. Für das Zustandekommen der Färbungen sind augenscheinlich starke Mineralsäuren notwendig. Versetzt man alkoholische Furfurollösung von 0,99 Vol.-Proz. mit so verdünnter HCl, daß an sich keine Färbung mehr eintritt, und fügt ein Stückchen Zink hinzu, so färbt sich die Mischung sofort gelb und schließlich rosarot. Äther färbt wieder gelb, während Mineralsäuren die rote Färbung wieder herstellen. Ebenso liefern Sn und Cd, aber nicht Fe, Färbungen. Bettendorfsche Zinnchlorürlösung färbt alkoholische Furfurollösung schließlich schön tiefblau. — *6. Vergleich der Sesamölreaktion mit einigen anderen Farbreaktionen.* Nicht nur die Sesamölfärbung bezw. die Furfurolsäurefärbung, sondern auch andere, aus Pflanzenstoffen mittels saurer Agenzien erhaltene Farbstofflösungen zeigen gegen Wasser das oben geschilderte Verhalten; so gibt Curcuma mit HCl eine Rot-, Pfefferminzöl mit Eisessig eine Blaufärbung, beim Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Äther in eine braungelbe Färbung übergehend. — *7. Absorptionsspektra.* Die Absorptionsspektra der Färbungen von Sesamöl-Furfurol-Salzsäure, Sesamöl-Zinnchlorür und Curcuma-Salzsäure sind einander sehr ähnlich, etwa von der Linie *D* bis etwas über die Linie *F* im Blau hinaus verdunkelt; nur das Maximum der Dunkelheit ist verschieden. Bei konzentrierten Lösungen wird das ganze Spektrum bis auf das Rot und einen Teil des Gelb ausgelöscht. Die Furfurol-Salzsäure-Färbung zeigt eine Verdunkelung in Form eines schmalen und sehr deutlichen Bandes, in dessen Mitte gerade die Linie *D* liegt. Mit zunehmender Stärke der Färbung verbreitert sich auch das Band im Spektrum, bis schließlich nur noch das Rot sichtbar bleibt. *Rh.*

P. Soltsien. Nachweis von Sesamöl in alten Fetten[1]). — In einem ranzig gewordenen Gemisch von Talg und Schmalz konnten 10 Proz. *Sesamöl* nach einem halben Jahr nicht mehr nachgewiesen werden. Es wurden von neuem 10 Proz. des Öles zugesetzt; zwei Monate später trat nur noch eine schwache Reaktion ein, entsprechend etwa einem Gehalte von 1 Proz. Das Fettgemisch wurde dann der Behandlung mit Wasserdämpfen unterworfen; nach der Destillation gab das Fett die Sesamölreaktion überhaupt nicht mehr. Aus Käsen ausgeschmolzene Fette, mit 10 Proz. Sesamöl versetzt, zeigten eine immer schwächer

[1]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 15—16.

werdende Reaktion. Diese Tatsachen sind bei der Prüfung der Margarine auf Sesamöl zu berücksichtigen. *Smdt.*

Ferdinand Breinel. Neue Reaktionen des Sesamöles [1]. — Anscheinend liefern alle aromatischen, vielleicht sogar alle Aldehyde mit cyklischem Kern mit dem Sesamöl Farbenreaktionen, deren Ton und Tiefe von verschiedenen Umständen beeinflußt wird. Da nun viele Fette beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure allein schon rote bezw. bräunliche Färbungen geben, durch welche die Furfurolreaktion eher beeinträchtigt wird, als die mehr bläulichen Töne, welche durch die verschiedenen aromatischen Aldehyde hervorgerufen werden, und da ferner die alkoholischen Lösungen dieser Aldehyde sich auch am Lichte monatelang unverändert erhalten, vertritt Verfasser die Ansicht, daß sich p-Oxybenzaldehyd, Vanillin und Piperonal zum Nachweise von Sesamöl besser eignen als Furfurol. *Rh.*

Hans Kreis. Zur Kenntnis der Bishopschen Sesamölreaktion [2]. — Verfasser hat eine ähnliche Färbung wie Ambühl [3]) beobachtet und erklärt diese für eine Mischfarbe von der normalen Rotfärbung nach Baudouin und der von Bishop entdeckten [4], beim Schütteln alter Sesamöle mit konzentrierter HCl vom spez. Gew. 1,19 sich einstellenden Grünfärbung. Diese Blaufärbung entsteht noch schöner bei altem Sesamöl, wenn man Zucker statt Furfurol verwendet. Ein Zusatz von Resorcin oder Phloroglucin bei der Bishopschen Reaktion bewirkt violette bezw. orangerote Färbungen der HCl, während andere Phenole — Carbolsäure, Brenzkatechin, Hydrochinon, Salicylsäure, Gallussäure, p-Amidophenol, α- und β-Naphtol — keinen merklichen Einfluß auf die Färbung zeigten. Die Bishopsche Reaktion kann nach Verfasser vielleicht zur Erkennung der Ranzigkeit eines Fettes dienen; so ergab frisches Sesamöl, das für sich allein mit HCl nicht reagierte, nach Zusatz eines ranzigen Fettes wie z. B. von altem Olivenöl, alter Butter oder altem Schweinefett, eine deutliche Grünfärbung. Diese Grünfärbungen traten gerade bei solchen Fetten in deutlichster Weise ein, die zwar einen durchaus normalen Säuregrad zeigten, sich aber bei der Sinnenprüfung als verdorben erwiesen. *Rh.*

J. Gadamer. Das fette Öl von Tropaeolum majus [5]. — Das mittels Äther extrahierte Öl schied beim ruhigen Stehen

[1]) Chemikerzeit. 23, 647. — [2]) Daselbst, S. 802—803. — [3]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 30, 382; JB. f. 1892, S. 2589. — [4]) J. Pharm. Chim. [5] 20, 244; JB. f. 1889, S. 2500. — [5]) Arch. Pharm. 237, 471—474.

kugelige bezw. halbkugelige Drusen ab, und nur ein kleiner Teil blieb flüssig. Die festen Bestandteile waren *Trierucin*, $(C_{22}H_{41}O_2)_3C_3H_5$, das entgegen den bisherigen Angaben ziemlich leicht löslich in kochendem, absolutem Alkohol ist. Schmelzpunkt desselben nach dem Umkristallisieren aus Alkohol 29,5 bis 30,5°. Dasselbe liefert bei Einwirkung von KNO_2 in einer Mischung von verdünnter HNO_3 *Tribrassidin* vom Schmelzp. 54 bis 54,5°. Letzteres zeigte, entgegen Will und Reimer, auch nach dem Erhitzen auf 100° den gleichen Schmelzpunkt. Das natürliche filtrierte *Tropaeolumöl* ergab die Jodzahl zu 73 bis 74,5, während für reines Trierucin sich 72,43 berechnet. Bei der Verseifung mit NaOH wurden 0,91 Proz. Phytosterin vom Schmelzp. 134° gewonnen und aus der mit Schwefelsäure zerlegten Seife Erucasäure vom Schmelzp. 34 bis 35° abgeschieden, identifiziert durch ihr Baryumsalz, $(C_{22}H_{41}O_2)_2Ba$, weiße, feine Nadeln. Diese Säure ließ sich nahezu momentan in die isomere Brassidinsäure vom Schmelzp. 60 bis 61° umwandeln. *Rh.*

Klug und Wolff in Dehnitz-Wurzen. Herstellung eines als Wollschmelze bezw. Spinnöl, auch für Entgerberung und Walke geeigneten Mittels. [D. R.-P. Nr. 105203][1]. — Die Fettsäure wird in Form einer Seife mit Türkischrotöl benutzt oder dem Türkischrotöl Alkali zugesetzt bezw. zu überschüssiges Alkali enthaltendem Türkischrotöl die Fettsäure zugefügt. Das nach dem Hauptpatente Nr. 99587[2]) und dem vorliegenden Verfahren erhaltene Produkt kann als *Baumwollnetzbeize* und zum Weichmachen gefärbter Baumwollgarne Verwendung finden. *Sd.*

G. B. Frankforter und E. P. Harding. Eine chemische Untersuchung von Weizen[3]). — Das aus Weizenkörnern mittels Äther gewonnene goldgelbe *Weizenöl* zeigt folgende Konstanten: Spez. Gew. bei 15° 0,9292 und bei 0° 0,9374, Köttstorfersche Verseifungszahl 188,83, Hüblsche Jodzahl 115,64, Säurezahl (ausgedrückt in Kubikcentimetern $^1/_{10}$-normaler alkoholischer Kalilauge) 40,7, Refraktionsindex bei 20° 1,48325, Gehalt an Glycerin und Lecithin 7,25 bezw. 2 Proz. und an Paracholesterin 2,5 Proz. Das bei 0° zu einer halbfesten Masse erstarrende Öl ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Aceton. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, gehört zu den nicht trocknenden Ölen und seine Zähigkeit nimmt bis zu 20° zu und von da bis 100° ab. *Rh.*

---

[1]) Patentbl. 20, 857. — [2]) Vergl. Patentbl. 19, 817. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 758—761.

Seifen, Wachsarten. — A. A. Shukoff und H. J. Nogin. Über Seifenanalyse[1]). — Bei dem Bestreben, eine für den Betrieb geeignete Methode der *Seifenuntersuchung* zu finden, wurde beobachtet, daß die bei den üblichen Analysen gefundenen Zahlen im Betriebe nur mit großer Vorsicht angewandt werden dürfen. Jede Siedeart und jede Seifensorte erfordert eine detaillierte Untersuchung und die Berücksichtigung verschiedener Umstände. In der Abhandlung werden zunächst einige Analysenmethoden verglichen, dann wird das Verfahren für die Untersuchung einer bestimmten Sorte Eschwegerseife beschrieben. Es wird bestimmt: Reine Seife, Gesamtalkali, freies Alkali, Alkali nicht an Fettsäuren gebunden, Wasser. Durch eingehende Prüfung der Fehlerquellen bei den Bestimmungen wurden die Korrekturen ermittelt, die bei der Berechnung anzubringen sind. *Smdt.*

F. W. Richardson und Adolf Jaffe. Die weichmachende (oder sogenannte reinigende) Kraft der Seifen[2]). — Die gewöhnliche Seifenanalyse gibt keinen genügenden Aufschluß über die Güte einer Seife; es gehört zu einer einwandsfreien Beurteilung noch die Bestimmung der sogenannten *reinigenden Kraft* oder des *Schaumwertes* der Seife. Verfasser drücken diese Kraft durch Grade aus; diese werden nach der Anzahl Kubikcentimeter gemessen, welche von einer 1 proz. Seifenlösung notwendig sind, um in 100 ccm einer verdünnten Chlorcalciumlösung (sie lösen 2,287 g reinen kohlensauren Kalk in Salzsäure, stumpfen nach Verjagen der Kohlensäure die überschüssige Salzsäure mit Ammoniak ab, verdünnen zum Liter und nehmen von dieser Lösung, welche zehnmal stärker als die Clarksche Härtelösung ist, zum Versuch 10 ccm, welche mit Wasser zu 100 ccm verdünnt werden) einen fünf Minuten lang bleibenden Schaum zu erzeugen. Von guter Kernseife gehören hierzu 28 ccm der 1 proz. Seifenlösung. Den Schaumwert für andere Seifen erhält man in Prozenten nach der Formel $X = \frac{28 \cdot 100}{A}$, worin A die zur Schaumbildung notwendigen Kubikcentimeter der Seifenlösung vorstellen. Auch die Fette werden in ähnlicher Weise auf ihren Schaumwert untersucht. Sie werden verseift und in einer Lösung, welche 1 Proz. Fett enthält, wie oben titriert. Hier gilt die Formel $X = \frac{15{,}3 \cdot 100}{A}$, worin A die verbrauchten Kubikcentimeter Seifenlösung darstellen.

---

[1]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 6, 205—208. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 998—1001.

Die Zahl 15,3 bezieht sich auf reine Stearinsäure. Die Wichtigkeit der Bestimmung des Schaumwertes geht daraus hervor, daß, wie die Verfasser zeigen, Seifen mit hohem Fettsäuregehalt einen niedrigeren Schaumwert haben können, wie Seifen mit geringerem Fettsäuregehalt. *Kühn.*

F. J. R. Carulla. Über das Verhalten der Borsäure in Seifen[1]). — Seifen mit 5 Proz. Borsäure finden sich im Handel, doch hat sich die Erwartung, neben der Beseitigung der Alkalinität eine antiseptische Wirkung zu erreichen, nicht erfüllt. Denn in diesen Seifen findet sich die Borsäure an Natron gebunden und es ist dafür eine äquivalente Menge Fettsäure in Freiheit gesetzt. Solche überfetteten Seifen sind aber schlechte Antiseptika. Ein Zusatz von Borsäure hat somit nur den Zweck, freie Alkalität zu verhindern. *Rh.*

Carl Uffelmann in Kassel. Verfahren zur Herstellung einer eisenhaltigen Paste zum Färben von Textilfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 102236][2]). — Gewöhnliche Seife und ein Farbstoff werden, in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge eines entsprechenden Beizmittels in wässeriger Lösung, die durch ein geeignetes Bindemittel verdickt ist, unter einem Zusatze von Glycerin gemischt. Durch Erwärmen unter Umrühren wird der überschüssige Alkohol entfernt und die Masse dann nach dem Erstarren in beliebige Stücke geschnitten. *Sd.*

Gronewald und Stommel in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung seifenhaltiger Schmiermittel mittels saurer hydratwasserhaltiger Seifen. [D. R.-P. Nr. 100705][3]). — Man erhält *Schmiermittel* durch Auflösen der nach dem D. R.-P. Nr. 92017 dargestellten sauren, hydratwasserhaltigen Seifen[4]) in Fetten oder Ölen animalischen, vegetabilischen oder mineralischen Ursprungs. *Sd.*

C. Ahrens und P. Hett. Über den Gehalt des Bienenwachses an Kohlenwasserstoffen[5]). — Angaben über den Gehalt des *Wachses* an Kohlenwasserstoffen sind spärlich. Zur quantitativen Bestimmung haben A. und P. Buisine eine Methode ausgearbeitet, die von allen bekannten als die beste gelten kann. Die Verfasser haben dieses Verfahren etwas abgeändert. 1 g Wachs wird in einer unten zugeschmolzenen, starkwandigen Röhre von hartem Glas, die in einem kupfernen Ofen hängt, geschmolzen. Dann werden 3,5 bis 4 g zerkleinertes Kaliumhydroxyd zugegeben und 2 g

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 347—348. — [2]) Patentbl. 20, 305. — [3]) Daselbst, S. 28. — [4]) Daselbst 18, 340. — [5]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 91—95.

Kalikalk auf die Masse gestreut. Das Rohr wird mit einem durchbohrten, ein Glasröhrchen tragenden Gummistopfen verschlossen und so lange auf 260° erhitzt, bis keine Gasentwickelung mehr bemerkbar ist. Die Schmelze wird mit 3 ccm Wasser zwei Stunden hindurch auf 100° erwärmt. Die aufgeweichte Masse zerreibt man mit etwas Gips, mit dem zuvor die Röhre ausgerieben worden ist. Nachdem das Gemisch gut getrocknet ist, zieht man es am Rückflußkühler eine halbe Stunde lang mit siedendem Äther aus. Der Äther wird abfiltriert und abdestilliert. Die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe werden getrocknet und gewogen. Die bei der Untersuchung von 12 reinen Wachsproben gefundenen Werte schwanken zwischen 12,7 und 17,5 Proz. Kohlenwasserstoffe, die, wie eine Untersuchung zeigte, nach dem angegebenen Verfahren fast ganz frei von unzersetztem Fettalkohol erhalten werden. Die Werte sind höher als die von Buisine angegebenen Zahlen. Die Anwendung des Verfahrens empfiehlt sich, wenn Wachse mit normaler Hüblscher Zahl (Säure- und Verseifungszahl) und einer zu hohen Buchnerschen Zahl (Zahl für die in kaltem Alkohol von 80 Vol.-Proz. lösliche Säure) vorliegen, die also den Verdacht erwecken, mit Wachskomposition, einem Gemisch von Japantalg, Stearinsäure und Ceresin, gefälscht zu sein. *Smdt.*

A. Funaro. Über die Analyse des Bienenwachses [1]. — In der Abhandlung werden die für die qualitative und quantitative Untersuchung des *Bienenwachses* auf Verfälschungen anzuwendenden Verfahren besprochen. Für italienisches Bienenwachs wurden folgende Konstanten gefunden: Spez. Gew. 0,961 bis 0,964, Schmelzp. 63 bis 64,4°, Säurezahl 21 bis 22, Verseifungszahl 91 bis 96, Refraktion 42 bis 45. *Smdt.*

R. Kayser. Marokkanisches Bienenwachs [2]. — Während früher das hauptsächlich aus dem Inneren und aus dem Süden des Landes stammende Wachs zumeist rein war oder nur mit Hammeltalg verfälscht wurde, findet man jetzt häufig darin Paraffin. Bei den meisten vom Verfasser untersuchten Proben lag die Säurezahl zwischen 19 und 21, die Esterzahl zwischen 73 und 76 und die Verhältniszahl zwischen 3,6 und 3,8. In vereinzelten Fällen lag eine Fälschung mit Talg und Paraffin vor. Eine Veranlassung, für *marokkanisches Wachs* andere Normalzahlen gelten zu lassen als für europäisches Wachs, liegt nicht vor. *Smdt.*

---

[1] L'Orosi 22, 109—123; Ref. Chem. Centr. 70, II, 404—405. — [2] Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 833—834.

Thiosäuren. Sulfosäuren.

Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. III. Die Mercaptole und Disulfone der Ketonsäuren und die aus denselben entstehenden ungesättigten, schwefelhaltigen Säuren[1]). — Bei der Ergänzung der Versuche über die Kondensation von Ketonsäuren mit Mercaptanen und Oxydation der Mercaptole zu Disulfonen ergab sich folgendes: α-Ketonsäuren liefern mit Mercaptanen normale Mercaptole, bei der Oxydation entstehen aber Alkylidendisulfone, $R.CH(SO_2.R')_2$. α-Ketonsäureester geben glatt Mercaptole, welche zu Disulfonen oxydierbar sind. Die so gewonnenen Ester geben bei der Verseifung ebenfalls Alkylidendisulfone. — Einbasische β-Ketonsäuren sind im freien Zustande nicht bekannt. Die Ester derselben geben mit Mercaptanen recht beständige β-Dithioalkylcarbonsäureester, $R.C(S.R')_2.CH_2.COOR$, bei der Einwirkung von verdünntem Alkali werden diese zu sehr unbeständigen Säuren verseift, welche unter Abspaltung von Mercaptan alsbald in β-Thioalkylisocrotonsäuren, $R.C(S.R'):CH.COOH$, übergehen. — Die β-Dithioalkylcarbonsäureester sind zu Sulfonen oxydierbar, diese spalten mit Alkalien Alkylsulfinsäuren, $R'.SO_2H$, ab und wandeln sich in Sulfonisocrotonsäuren, $R.C(SO_2.R'):CH.COOH$, um. — Die γ-Ketonsäuren und ihre Ester bilden Mercaptole, welche direkt oxydierbar sind, die γ-Dialkylsulfonsäureester sind verseifbar, ohne weitere Spaltung zu erleiden, und die freien Säuren werden auch durch anhaltendes Kochen mit Alkali nicht mehr verändert. — Von zweibasischen Ketonsäuren wurde die Acetondicarbonsäure, $COOH.CH_2.CO.CH_2COOH$, untersucht, sie verhielt sich analog den einbasischen β-Ketonsäuren. Aus der freien Säure wurden nur bei sehr vorsichtigem Arbeiten Mercaptole, $HOOC.CH_2.C(S.R')_2.CH_2COOH$, erhalten, welche jedoch leicht unter Abspaltung von 1 Mol. Mercaptan in Thioalkylglutaconsäuren, $HOOC.CH_2.C(S.R'):CH.COOH$, übergehen. — Bei der Oxydation ließen sich nur Alkylsulfonglutaconsäuren, $HOOC.CH_2.C(SO_2.R'):CH.COOH$, isolieren. — Die Mercaptole des Acetondicarbonsäureesters waren leicht zu Sulfonen oxydierbar, bei der Verseifung bilden sich jedoch auch Derivate der Glutaconsäure. — *Experimentelles. α-Dithioäthylpropionsäureäthylester*, $CH_3.C(SC_2H_5)_2.COOC_2H_5$, bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in eine Mischung von *Brenztrauben-*

[1]) Ber. 32, 2801—2815.

säureäthylester, $CH_3 . CO . COOC_2H_5$, mit Äthylmercaptan. Mit Permanganat entsteht *α-Diäthylsulfonpropionsäureäthylester*, $CH_3 . C(SO_2 . C_2H_5)_2 . COOC_2H_5$, Schmelzp. 60 bis 62°, gibt beim Kochen mit Natronlauge das *Äthylidendisulfon*, $CH_3 . CH . (SO_2C_2H_5)_2$, Schmelzp. 75 bis 76°. — *β-Dithioäthylbuttersäureester*, $CH_3 . C(SC_2H_5)_2 CH_2 . COOC_2H_5$, aus Acetessigester und Äthylmercaptan. Öl vom Siedep. 137 bis 138° (bei 37 mm). Die beim Verseifen des Esters sich bildende β-Dithioäthylbuttersäure geht beim Umkristallisieren über in *β-Thioäthylisocrotonsäure*, $CH_3 . C(S . C_2H_5) : CH . COOH$. Die NH_4-Salze dieser und der weiter unten beschriebenen homologen Säuren dissoziieren sehr leicht. Baryumsalz bildet Nadeln. *Äthylester* ist ein farbloses Öl, Siedep. 195°. — *α-Methyl-β-dithioäthylbuttersäureäthylester*, $CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH . CH_3 . COOC_2H_5$, aus Methylacetessigester und Äthylmercaptan. Öl vom Siedep. 132° (bei 39 mm). — Die bei der Verseifung erhaltene freie Säure spaltete beim Umkristallisieren Mercaptan ab und ging über in *α-Methyl-β-thioäthylisocrotonsäure*, $CH_3 . C(S . C_2H_5) : C(CH_3) . COOH$. Blättchen vom Schmelzp. 99 bis 101°. Baryumsalz. — Äthylester siedet bei 192 bis 194°. — *α-Äthyl-β-dithioäthylbuttersäureäthylester*, $CH_2 . C(SC_2H_5)_2 . CHC_2H_5 . COOC_2H_5$, Öl vom Siedep. 138° (bei 39 mm). Beim Kochen mit Natronlauge gibt der Ester direkt *α-Äthyl-β-thioäthylisocrotonsäure*, Nadeln vom Schmelzp. 64 bis 65°. Baryumsalz. — *γ-Dithioäthylvaleriansäure*, $CH_3 . C(S . C_2H_5)_2 . CH_2 . CH_2 . COOH$, ist ein Öl und entsteht aus Lävulinsäure mit Äthylmercaptan durch alkoholische Salzsäure. *γ-Diäthylsulfonvaleriansäure*, Tafeln vom Schmelzp. 140°. *Baryumsalz* sintert bei 150°. *Äthylester* schmilzt bei 96°. Aus dem mit PCl_5 aus der Säure erhaltenen Chlorid wurde dargestellt: *Diäthylamid*, Tafeln vom Schmelzp. 101°. *p-Phenetidid*, Nadeln vom Schmelzp. 136°. *Piperidid*, Nadeln vom Schmelzp. 171°. — *β-Dithioäthylglutarsäure*, $HOOC . CH_2 . C(S . C_2H_5)_2 . CH_2 . COOH$, monokline Kristalle vom Schmelzp. 140 bis 141°, erhalten aus Acetondicarbonsäure und Äthylmercaptan unter starker Eiskühlung. *Äthylester*, Öl vom Siedep. 102° (bei 30 mm), gibt mit Natronlauge *β-Thioäthylglutaconsäure*, $HOOC . CH_2 . C(S . C_2H_5) : CH . COOH$, Schmelzp. 155 bis 163° unter Zersetzung. *Kupfer-*, *Silber-*, *Baryumsalz*. — *β-Diäthylsulfonglutarsäureester*. Nadeln vom Schmelzp. 104°. *β-Äthylsulfonglutaconsäure*, Nadeln vom Schmelzp. 175 bis 177°. *L. H.*

Daniel Strömholm. Über Diäthylendisulfidthetin[1]). — Durch Addition einer Monohalogenfettsäure an Dialkylsulfide

[1]) Ber. 32, 2892—2911.

oder Anlagerung von Alkylhaloiden an carboxylhaltige Sulfide erhält man Verbindungen der Form $R_2S(Ac).CH_2.COOH$ [R = Kohlenwasserstoffradikal, Ac = Säurerest], welche der *Verfasser als sauer reagierende Thetinsalze* bezeichnet, da sie wegen der freien COOH-Gruppe noch saure Eigenschaften aufweisen. Verfasser weist nach, daß das Salzmolekül in Ionen gespalten ist, nämlich in $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{Ac}$ und $R_2S{<}^{CH_2.CO_2(-)}_{(+)}$. Die Thetinsalze schwacher Säuren setzen sich in Wasser zum größten Teil in Thetin und undissoziierte Säure um; ist letztere flüchtig, so hinterbleibt keim Abdampfen der Lösung das freie Thetin, $R_2S{<}^{CH_2}_{O}{>}CO$. Diese Thetine besitzen Salznatur. Sie nehmen 1 Mol. Kalilauge unter Bildung von Salzen der Zusammensetzung $R_2S(OH).CH_2.COOK$ auf, welche leicht in Wasser und das Kaliumsalz einer Sulfurancarbonsäure zerfallen. Bei der Einwirkung von Brom auf die Haloidsalze unter Entwickelung von CO_2, Körper der Formel $R_2S(Ac).CHX_2$. — Neutrale Thetinsalze, $R_2S(Ac).CH_2.COOMe$, werden durch Vereinigung des freien Thetins mit Salzen erhalten. *Experimentelles. Diäthylendisulfidthetin*, $S:(CH_2.CH)_2:S:(CH_2)O:CO$. Aus Äthylenbromid und Schwefelwasserstoff in alkoholischer Kalilauge entsteht Äthylenmercaptan. *Diäthylendisulfid*, $S:(CH_2.CH_2)_2:S$, erhält man aus Äthylenmercaptan mit Äthylenbromid und Natriumäthylat. Das aus dem Disulfid mit Bromessigsäure erhaltene Bromid gibt beim Schütteln mit Silberoxyd das freie Diäthylendisulfidthetin, Nadeln, die sich oberhalb 130° zersetzen. Die sauer reagierenden Salze, $SC_4H_8S(Ac).CH_2.COOH$, dieses Thetins wurden teils durch Umsetzung des Bromids mit Silbersalzen, teils direkt durch Vereinigung des freien Thetins mit Säuren gewonnen. — Die neutralen Salze, $SC_4H_8S(Ac).CH_2.COOMe$, werden durch Neutralisation der sauren oder durch Anlagerung von Salzen an das Thetin selbst dargestellt. *Bromid* schmilzt bei 159°. *Calciumsalz* verwittert rasch. *Baryumsalz* ist luftbeständig. *Kupfersalz. Alkalisalze* können nicht fest erhalten werden. *Basisches Bromid*, aus dem Bromid und freiem Thetin, schmilzt bei 179° unter Zersetzung. — *Diäthylendisulfidthetinchlorid*, $SC_4H_8S(Cl).CH_2.COOH$, schmilzt bei 167° unter Zersetzung. *Calciumsalz. Verbindung* $SC_4H_8(Cl).CH_2.COO.FeCl_2$ aus Thetin und $FeCl_3$. — *Diäthylendisulfidthetinjodid*, wurde nicht mit Sicherheit erhalten. *Baryumsalz* zersetzt sich bei 70°. *Disulfat* bildet wasserlösliche Kristalle. *Nitrat* schmilzt bei 130°. *Silbersalz* bildet verfilzte Nadeln.

Benzolsulfonat schmilzt bei 171°. — *Trichloracetat* schmilzt bei 91°. *Baryumsalz* bildet Prismen. *Pikrat* schmilzt bei 140°. *Fluorid* schmilzt bei 136°. *Acetat*, Schmelzp. 116 bis 117. *Sulfit* ist beständig. Kaliumsalz der *Vinylthioäthylenthioglycolsäure* oder *Sulfurancarbonsäure*, $C_6H_8S_2O_2K$, aus Thetin und Kalilauge. Die freie Säure ist ein braunes Öl. Bei Einwirkung von H_2PtCl_6 und Platiniten auf Thetinchlorid entsteht eine Reihe von Verbindungen, bei deren Bildung auch das zweiwertige Schwefelatom des Diäthylendisulfidthetins mitgewirkt haben dürfte. *Verbindung* $C_6H_{11}S_2O_2Cl_5Pt$ aus Thetin- und Platinchlorid. *Verbindung* $PtCl_2.[S.C_4H_8S:(CH_2)O:CO]_2$ aus Thetin und K_2PtCl_4. Die gelben Kristalle zersetzen sich bei 150°. *Verbindung* $PtCl_4.[SC_4H_8S(Cl).CH_2.COO]_2Ca + 1^1/_2H_2O$ zersetzt sich bei 145°. — *Oxydiäthylendisulfidthetinverbindungen*. Freies Thetin wurde aus dem Bromid mit Silberoxyd gewonnen. Blätter vom Schmelzp. 133° unter Zersetzung. *Bromid* schmilzt bei 158 bis 159°. *Baryumsalz*. *Platindoppelsalz*. *Oxydiäthylendisulfiddibrommethylsulfinbromid*, $OSC_4H_8SBr.CHBr_2$, aus dem Perbromid des Dibromthetinbromids unter Entwickelung von Kohlendioxyd und Abspaltung von Brom. Prismen, welche sich bei 135° zersetzen. *Chlorid* zersetzt sich bei 156°. *Nitrat* ist in Wasser leicht löslich. *Superbromid*, $(CH_3)_2.(CH_3)_2S(Br).CH_2.COOH + xBr_2$, aus *Dimethylthetinbromid* und Brom. *Perbromid*, $(CH_3)_2SBr.CHBr_2 + xBr_2$, aus der wässerigen Lösung des vorigen durch Bromabscheidung, gibt leicht Brom und geht über in *Dimethyldibrommethylsulfinbromid*, $(CH_3)_2SBr.CHBr_2$, Tafeln vom Schmelzp. 120 bis 121°. *Platinsalz* bildet Nadeln. *Dimethyldichlormethylsulfinchlorid*, aus Dimethylthetinchlorid und Chlor. *Platinsalz* bildet glänzende Schüppchen. *L. H.*

A. Goldberg. Zur Schwefelkohlenstoffbestimmung[1]). — I. Die Methode basiert auf folgenden Umsetzungen:

1. $CS_2 + 2NH_3 = CS{<}^{SNH_4}_{NH_2}$,
2. $CS{<}^{SNH_4}_{NH_2} = H_2S + CNS.NH_4$,
3. $CS{<}^{SNH_4}_{NH_2} + ZnO = ZnS + H_2O + CNS.NH_4$,
4. $H_2S + ZnO = H_2O + ZnS$.

Als Titrierflüssigkeit wird verwendet 1- bis 1,5proz. Zinklösung und auf diese eingestellte Natriumsulfidlösung. Wenn man 1 g Schwefelkohlenstoff, 5 bis 6 ccm Ammoniak, spez. Gew. 0,91, und

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 75—80.

25 ccm absoluten Alkohol im Einschlußrohre in der Dampfkanone oder in einem Druckkölbchen zwei Stunden auf 60° erwärmt, so verläuft die Umsetzung glatt. Die Farbe der Lösung muß gelb sein. Nach beendeter Umsetzung erhitzt man den verdünnten Flascheninhalt in einem Becherglase mit überschüssiger Zinklösung zum Kochen und titriert den Zinküberschuß unter Verwendung von Nitroprussidnatrium durch Schwefelnatrium zurück. Bei mehr als 0,2 g Schwefelkohlenstoff füllt man zu einem bestimmten Volumen und titriert aliquote Teile. Zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Gasgemischen leitet man diese durch Péligotrohre mit alkoholischem Ammoniak, wässerigem Ammoniak und Wasser und behandelt alsdann im Druckgefäße. Durch eine gleichzeitige Bestimmung des gebildeten Rhodanammoniums kann man in Gasgemischen von Schwefelwasserstoff und -kohlenstoff beide Gase bestimmen. II. Zur Bestimmung von Schwefelkohlenstoff im Benzolvorlauf dienen Langhalskolben von Erlenmeyerform von etwa 250 ccm Fassung, mit einem durch Gummibändchen festgehaltenen Glasstopfen und einem 25 bis 35 ccm langen Hals, 12 bis 15 mm lichter Weite und einer 11 bis 12 ccm betragenden Teilung in $^1/_{10}$ ccm. 10 ccm Benzolvorlauf, 25 ccm Ammoniak, spez. Gew. 0,91, 40 bis 50 ccm Alkohol werden in diesem Kolben mit festgebundenem Stopfen drei Stunden stehengelassen, alsdann die zurückgebliebenen Kohlenwasserstoffe durch Zugabe einer Kochsalzlösung vom spez. Gew. 1,1 bis 1,2 in den Kolbenhals geschoben und ihr Volum abgelesen. Ebenso verfährt man in einem zweiten Kolben mit 10 ccm Vorlauf, unter Weglassung des Ammoniaks. Die Differenz beider Ablesungen gibt das Volumen des absoluten Schwefelkohlenstoffs. III. Die von Lobry de Bruyn [1]) mitgeteilte Reaktion zwischen Hydroxylamin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischem Ammoniak, bei welcher der Schwefel kristallinisch abgeschieden wird, ergab ungleiche und zu hohe Resultate. *L. H.*

M. Busch und E. Lingenbrink. Über Hydrazone von Dithiokohlensäureestern [2]). — Bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die Ester der Dithiocarbazinsäuren, R.NH.NH.CS.SR', entstehen unter Umlagerung Hydrazone von Dithiokohlensäureestern, R.NH.N:C(S.R')$_2$. Der *Phenyldithiocarbazinsäuremethylester* gibt mit verdünnter Natronlauge oder Soda eine violettrote Lösung, aus welcher konzentrierte Salzsäure das *Salz* C_6H_5.NH.N:C(S.CH_3).SNa in glänzenden Blättchen fällt. Mit Jodmethyl

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 10, 101; JB. f. 1891, S. 421. — [2]) Ber. 32, 2620—2622.

entsteht das ölige *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuremethylesters*, $C_6H_3.NH.N:C(S.CH_3)_2$. *Chlorhydrat*, $C_9H_{12}N_2S_2.HCl$. *Phenylhydrazon des Dithiokohlensäuredibenzylesters*, $C_6H_5.NH.N:C(S.CH_2.C_6H_5)$, erhalten aus Phenyldithiocarbazinsäurebenzylester und Benzylchlorid, ist ein gelbes Öl. *L. H.*

Julius Troeger und Robert Uhde. Über sulfonierte Buttersäuren[1]). — Sulfonierte Buttersäureester wurden gewonnen aus α-Brombuttersäureester und Bromisobuttersäureester durch sulfinsaure Salze. Die sulfonierte normale Buttersäure liefert ölige Natriumsalze, die bei 110° Sulfonspaltung erleiden; die der Isobuttersäure kristallisieren gut und werden bei 170° im Rohre gespalten. — *Sulfonierte Normalbuttersäuren* bilden sich durch längeres Kochen in alkoholischer Lösung. *Phenylsulfon-n-buttersäureäthylester*, $C_{12}H_{16}SO_4$. Prismen vom Schmelzp. 60 bis 61°. *Phenylsulfon-n-buttersäure*, $C_{10}H_{12}SO_4$, Schmelzp. 123 bis 124°. *Baryum-* und *Calciumsalz* bilden glasartige Massen, das *Silbersalz* feine Blättchen. *p-Tolylsulfon-n-buttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}SO_4$. Nadeln vom Schmelzp. 42°. *p-Tolylsulfon-n-buttersäure*, $C_{11}H_{14}SO_4$. Schmelzp. 47°. *Baryumsalz*, mikroskopische Nadeln. *Silbersalz*, kleine Blättchen. *α-Naphtylsulfon-n-buttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}SO_4$, Schmelzp. 71 bis 72°. *α-Naphtylsulfon-n-buttersäure*, $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$. Schmelzp. 82°. *Baryumsalz*. *β-Naphtylsulfonbuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}SO_4$. Nadeln vom Schmelzp. 63 bis 64°. *β-Naphtylsulfon-n-buttersäure*, $C_{14}H_{14}SO_4 + H_2O$. Nadeln vom Schmelzp. 110°. Das *Baryumsalz* bildet Prismen. *Sulfonierte Isobuttersäuren*. *Phenylsulfonisobuttersäureäthylester*, $C_{12}H_{16}SO_4$. Schmelzp. 38 bis 39°. *Phenylsulfonisobuttersäure*, $C_{10}H_{12}SO_4$. *Natriumsalz* bildet feine Nadeln, *Baryumsalz* weiße Blättchen. *p-Tolylsulfonisobuttersäureäthylester*, $C_{13}H_{18}SO_4$. Schmelzp. 79 bis 80°. *p-Tolylsulfonisobuttersäure*, $C_{11}H_{14}SO_4$. Schmelzp. 124 bis 125°. *Natriumsalz* bildet Prismen, *Baryumsalz* Nadeln. *α-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}SO_4$. Schmelzp. 90°. *α-Naphtylsulfonisobuttersäure*, $C_{14}H_{14}SO_4$. Schmelzp. 183 bis 184°. *Natriumsalz* bildet derbe Krusten, *Baryumsalz* mikroskopische Nadeln. *β-Naphtylsulfonisobuttersäureäthylester*, $C_{16}H_{18}SO_4$. Schmelzp. 63 bis 64°. *β-Naphtylsulfonisobuttersäure*, $C_{14}H_{14}SO_4$. Schmelzp. 170°. *Natriumsalz* bildet derbe Krusten, *Baryumsalz* weiße Nadeln. — Die Natriumsalze der normalen sulfonierten Buttersäuren geben bei 110° Kohlendioxyd ab, die Isosäuren bei 170°. Es wurden dargestellt: *n-Propylphenylsulfon*, $CH_3(CH_2)_2.SO_2.C_6H_5$. Schmelzp.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 320—349.

45°. *n-Propyl-p-tolylsulfon.* Schmelzp. 53°. — *n-Propyl-α-naphtylsulfon.* Schmelzp. 67 bis 68°. *n-Propyl-β-naphtylsulfon*, Schmelzp. 73°. *Isopropylphenylsulfon*, Öl. *Isopropyl-p-tolylsulfon*, Schmelzp. 80°. *Isopropyl-α-naphtylsulfon.* Schmelzp. 52°. *Isopropyl-β-naphtylsulfon.* Schmelzp. 73°. — Brom wirkt auf die sulfonierten Buttersäuren, wenn Wasser zugegen, unter Bildung von gebromten Sulfonen ein, dabei wird Kohlendioxyd abgespalten. Ist kein Wasser vorhanden, so bilden sich die bromierten Sulfonbuttersäuren. *Monobrom-n-propylsulfon*, $C_9H_{11}BrSO_2$. Schmelzp. 77 bis 78°. *Phenylsulfonmonobrom-n-buttersäure.* Schmelzp. 114 bis 115°. *p-Tolylsulfonmonobrom-n-buttersäure.* Schmelzp. 78 bis 79°. *Monobrom-n-propyl-p-tolylsulfon.* Schmelzp. 93 bis 94°. *Dibromierte α-Naphtylsulfon-n-buttersäure.* Schmelzp. 180°. *Dibromierte β-Naphtylsulfon-n-buttersäure.* Schmelzp. 148°. Durch Bromierung der Tolylgruppe bei 100° bildet sich: *Bromierte p-Tolylsulfonisobuttersäure.* Schmelzp. 103 bis 104°. *Dibrom-α-naphtylsulfonisobuttersäure.* Schmelzp. 187°. *Dibrom-β-naphtylsulfonisobuttersäure.* Schmelzp. 190°. — Die Ester liefern beim Bromieren fast immer unter Verseifung dieselben Produkte wie die Säuren: *Phenylsulfonmonobrom-n-buttersäureäthylester*, erstarrendes Öl. — Mit Phosphorpentachlorid entstehen Säurechloride: *Phenylsulfon-n-buttersäurechlorid*, $C_{10}H_{11}SO_3Cl$. Schmelzp. 48°. *p-Tolylsulfon-n-buttersäurechlorid*, gelbes Öl. *α-Naphtylsulfon-n-buttersäurechlorid.* Schmelzp. 81 bis 82°. *β-Naphtylsulfon-n-buttersäurechlorid.* Schmelzp. 77 bis 78°. *Phenylsulfonisobuttersäurechlorid.* Schmelzp. 37°. *p-Tolylsulfonisobuttersäurechlorid.* Schmelzp. 38 bis 42°. *α-Naphtylsulfonisobuttersäurechlorid.* Schmelzp. 75 bis 76°. *β-Naphtylsulfonisobuttersäurechlorid.* Schmelzp. 76°. *L. H.*

Aldehyde.

C. Istrati. Neue Reaktionen zum Nachweis von Aldehyden in Alkoholen [1]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]. *Kühn.*

L. Lewin. Über eine Reaktion des Acroleïns und einiger anderer Aldehyde [3]. — Piperidin (weniger gut Dimethylamin) mit Nitroprussidnatrium gemischt, gibt ein empfindliches Reagens auf Aldehyde. Acroleïn ruft in der Lösung eine enzianblaue Färbung

[1]) Rev. intern. falsif. 12, 91—92; Zeitschr. anal. Chem. 38, 517. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1227. — [3]) Ber. 32, 3388—3389.

hervor, welche durch Ammonik in violett, durch Natronlauge in rosaviolett, durch Eisessig in blaugrün, durch Mineralsäuren in rostbraun, durch Wasserstoffsuperoxyd in schmutzigblau umgewandelt wird. Acetaldehyd bis über die Verdünnung 1 : 12000 nachweisbar; bei Paraldehyd und Propionaldehyd liegt die Grenze bei 1 : 1000. Zimtaldehyd erzeugt in alkoholischer Lösung eine grüne, allmählich in schmutziges Blau übergehende Färbung. Die in letzterem Fall nur wenig empfindliche Reaktion trat bei folgenden Aldehyden überhaupt nicht auf: Formaldehyd, Trichloracetaldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd, Önanthol und Furfurol. *L. H.*

L. Claisen. Über kondensierende Wirkung des Cyankaliums auf Aldehyde und auf Gemische von Aldehyden und Ketonen[1]). — Die Darstellung von *Aldol* aus Aldehyd und Cyankalium geschieht wie folgt: 200 g Wasser, 100 g Acetaldehyd werden bei — 12° mit 2,5 g Cyankalium in 100 g Wasser versetzt und 30 Stunden in der Kälte stehen lassen. Es werden 40 bis 45 g Aldol erhalten. Zur Darstellung von *Crotonaldehyd* muß Aldol möglichst frisch verwendet werden. Die Darstellung von Hydracetylaceton gelingt durch Zusammenbringen von 105 g Aceton bei — 12° mit 5 g Cyankalium in 10 g Wasser und 40 g Acetaldehyd. *Hydracetylaceton*, $C_6H_{10}O_2$, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. 176 bis 177°, geht beim Erhitzen im Rohr über in *Äthylidenaceton*, C_4H_8O. Dünne, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 122°. *Phenylhydrazon des Hydracetylacetons*, $C_{11}H_{16}N_2O$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103°. — Eine Reaktion zwischen Aceton, Isobutyraldehyd und Cyankalium findet nicht statt. Nur 2 Mol. Isobutyraldehyd vereinigen sich mit 1 Mol. Blausäure zu einem Körper der Zusammensetzung $C_9H_{17}NO_2$, vom Schmelzp. 157 bis 158°. Derselbe hat offenbar basische Eigenschaften. Bei längerem Stehen der salzsauren Lösung tritt Spaltung ein in Chlorammonium und die stickstofffreie Substanz, $C_9H_{16}O_3$, vom Schmelzp. 95°. — Benzaldehyd und Aceton kondensieren sich mittels Cyankalium zu *Mono-* und *Dibenzalaceton* unter gleichzeitiger Bildung von dem Aldol, $C_6H_5CH(OH)CH_2COCH_3$. *L. H.*

Leopold Kohn. Die Molekulargröße der Aldole. [I. Mitteilung][2]). — Verfasser hat die von ihm in Gemeinschaft mit Bleier ausgearbeitete Methode zur Dampfdichtebestimmung verwendet, um die Molekulargröße der Aldole zu prüfen. Zu diesem Zweck wurden die Aldole der Bestimmung bei zwei verschiedenen

[1]) Ann. Chem. 306, 322—331. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, 744—761.

Temperaturen unterworfen, zuerst bei einer möglichst niederen, dann bei einer um etwa 40° höher gelegenen. Die Bestimmungen bei niederer Temperatur wurden in bezug auf die Dauer, durch welche die Substanz in Dampfform gehalten wurde, variiert. Die Versuche haben ergeben: Die Aldole existieren im Dampfzustande in zwei Modifikationen, in einer monomolekularen und in einer dimolekularen. Aus Doppelmolekülen besteht der Dampf der zähen Adolformen bei einer dem Siedepunkt dieser Körper unter stark vermindertem Druck naheliegenden Temperatur. Die Doppelmoleküle dissoziieren leicht in einfache Moleküle. Zäher Aldol und Paraldol sind keine verschiedenen Produkte, sondern nur verschiedene Reinheitsstufen desselben Körpers. *Experimentelles*: *Acetaldol*, $C_4H_8O_2$. Siedep. 77° (16 mm). — *Aldol*, $C_5H_{10}O_2$, aus Form- und Isobutyraldehyd, von Wessely, Siedep. 85° (15 mm). — *Oxim*, $C_5H_{10}ONOH$, Siedep. 129° (18 mm). — Aldol, $C_5H_{10}O_2$, aus Acet- und Propionaldehyd von Schmalzhofer, Siedep. 92° (120 mm). — *Propionaldol*, $C_6H_{12}O_2$, Siedep. 94° (16 mm). — *Aldol*, $C_6H_{12}O_2$, aus Isobutyraldehyd und Acetaldehyd, Siedep. 88° (16 mm). — *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, aus Isobutyr- und Propionaldehyd von Kohn, Siedep. 98° (20 mm). — *Aldol*, $C_7H_{14}O_2$, aus Acet- und Isovaleraldehyd von Wogrinz, Siedep. 100° (16 mm). — *Isobutyraldol*, $C_8H_{16}O_2$, Siedep. 96° (16 mm). — *Aldol*, $C_9H_{18}O_2$, aus Isobutyr- und Valeraldehyd, Siedep. 98° (5 mm). — *Valeraldol*, $C_{10}H_{20}O_2$, Siedep. 121° (20 mm). *L. H.*

G. H. A. Clowes und B. Tollens. Analytische Methode zu Nachweisung und Bestimmung von Formaldehyd, sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen[1]. — Es hat bisher an Methoden gefehlt, den Aldehyd in seinen Verbindungen quantitativ zu ermitteln. Methylengruppen, welche beiderseits an Sauerstoff gebunden, lassen sich durch Erhitzen mit Säuren herausspalten, der freiwerdende Formaldehyd läßt sich genau als Kondensationsprodukt mit Phloroglucin bestimmen. Wenn man z. B. 2,5 ccm 40 proz. Formaldehydlösung mit 0,3 bis 0,5 g Phloroglucin mit Wasser und Salzsäure zwei Stunden auf 70 bis 80° erhitzt, so erhält man quantitativ *Methylenphloroglucin*, $C_7H_6O_3$. Die Spaltung der Methylenverbindung erfolgt verschieden leicht. Bei den folgenden Substanzen: *Trimethylenmannit*, $C_6H_8(CH_2)_3O_6$, *Trimethylensorbit*, $C_9H_{14}O_6$, *Dimethylendulcit*, $C_8H_{14}O_6$, *Dimethylenrhamnit*, $C_6H_{10}(CH_2)_2O_5$, *Dimethylengalactonsäure*, $C_8H_8(CH_2)_2O_7 + H_2O$, *Dimethylengluconsäure*, $C_6H_8(CH_2)_2O_7$, und *Monomethylen-*

[1]) Ber. 32, 2841—2848.

rhamnonsäurelacton, $C_6H_8(CH_2)O_5$, genügte es, die mit 5 ccm Wasser übergossene Substanz zwei Stunden lang mit 30 ccm einer Lösung von 2 g Phloroglucin in 90 ccm Wasser und 90 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) auf 70 bis 80° zu erwärmen, um eine vollständige Spaltung zu erzielen. Bei der *Dimethylenxylonsäure*, $C_5H_6(CH_2)_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$, dem *Monomethylenmannonsäurelacton*, $C_6H_8(CH_2)O_6$, und der *Monomethylen-d-glucose*, $C_6H_{10}(CH_2)O_6 + {}^1/_2 H_2O$, waren 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 15 ccm Wasser und bei der *Monomethylenzuckerlactonsäure*, $C_6H_6(CH_2)O_7 + H_2O$, sowie dem *Trimethylendisaccharin*, $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, die Anwendung einer noch stärkeren Schwefelsäure erforderlich. *Monomethylenweinsäure* gab nach keinem Verfahren zufriedenstellende Zahlen. Für die Berechnung der vorhandenen Menge Formaldehyd oder Methylen genügt es, das Gewicht des bei 100° getrockneten Phloroglucids durch 4,6 bezw. 9,85 zu dividieren. *L. H.*

L. Vanino. Über den Nachweis des Formaldehyds mittels Phloroglucin[1]. — Nach Jorissen[2] läßt sich Formaldehyd in einer Verdünnung von 1:20000 noch durch die Rotfärbung mit Phloroglucin erkennen. Zur Ausführung fügt man 1 bis 2 ccm einer mit einigen Tropfen Natronlauge oder Kalilauge (nicht Alkalicarbonat) versetzten 0,1 proz. wässerigen Phloroglucinlösung zu 8 bis 10 ccm der verdächtigen Milch. Verfasser hat nun gefunden, daß *starke* Formaldehydlösungen *keine* Rotfärbung geben, sondern nur verdünnte Lösungen von 3 Proz. abwärts. Die stärkste Färbung trat von 0,5 bis 0,00004 Proz auf; bei 0,000004 Proz. war noch eine sichtbare Färbung zu erkennen; größere Verdünnungen gaben keine Farbenreaktion mehr. Verfasser trägt Bedenken, diese Untersuchung durch nicht fachmännisch gebildete Aufsichtsbeamte, z. B. Marktinspektoren, ausführen zu lassen. *Kühn.*

A. Harden. Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd[3]. — Gibt man zu einer Mischung Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd Alkali im Überschuß, so wird Wasserstoff frei. Die Reaktion, $H_2O_2 + 2\,CH_2O + 2\,NaOH = 2\,HCOONa + H_2 + 2\,H_2O$ findet nur vollständig statt, wenn Formaldehyd im Überschuß vorhanden. Sie eignet sich also nicht zur quantitativen Bestimmung von Formaldehyd. Kupferoxydul gibt eine ähnliche Reaktion: $Cu_2O + 2\,NaOH = 2\,CH_2O = Cu_2 + H_2 + 2\,HCOONa + H_2O$. Setzt man Natronlauge und Formaldehyd zu einer Kupfersulfatlösung, so wird das Cuprihydroxyd zu Cuprooxyd reduziert und erst

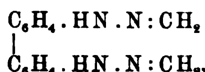
---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 101. — [2]) Daselbst, 38, 823. — [3]) Chem. News 80, 8—9.

bei höherer Temperatur findet obige Reaktion statt. Gibt man zur siedenden Kupfersulfatlösung erst Natronlauge und nach dem Erkalten Formaldehyd, so bildet sich nur Kupfermetall und doppelt so viel Wasserstoff als nach obiger Gleichung. Mangandioxyd wird von Formaldehyd nicht, Quecksilber- und Wismutoxyd ohne Wasserstoffentwickelung reduziert. *L. H.*

Oskar Blank und Hermann Finkenbeiner. Über die quantitative Bestimmung von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd[1]). — Nach A. Harden[2]): „Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd", soll diese Reaktion nur vollständig sein, wenn der Aldehyd im Überschuß vorhanden ist und sich demnach zur quantitativen Bestimmung nicht eignen. Die Verfasser verweisen auf ihre frühere Abhandlung[3]) und halten die dortigen Angaben, die inzwischen vielfach geprüft wurden, aufrecht. *L. H.*

Carl Neuberg. Zur Erkennung und Bestimmung des Formaldehyds[4]). — *p-Dihydrazinodiphenyl* bildet mit Formaldehyd ein Hydrazon, *Methylendiphenylendihydrazon*,



$$\begin{array}{l} C_6H_4.HN.N:CH_2 \\ | \\ C_6H_4.HN.N:CH_2, \end{array}$$

das zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Aldehyds dienen kann. Das Hydrazon fällt in Form von gelben Nadeln aus, wenn man eine wässerige Lösung des Chlorhydrates der Hydrazinbase mit Formalin auch in beträchtlicher Verdünnung bei Zimmertemperatur oder bei 50 bis 60° versetzt. Das Hydrazon löst sich in den bekannten organischen Mitteln, in kohlensauren und ätzenden Alkalien. Spurenweise wird es von Aceton aufgenommen, von Mineral- und starker Essigsäure wird sie zersetzt; bei 220° schmilzt es zu einer rotbraunen Masse und zersetzt sich langsam bei 240°. Sind neben Formaldehyd noch andere Aldehyde und Ketone zugegen, so fällt man in verdünnter alkoholischer Lösung und kocht den Niederschlag stark mit Alkohol aus, bis er rein gelb erscheint. Die Schärfe der Probe geht bis zur Verdünnung 1:8000. Es kann durch die Gegenwart von Furfurol kein Irrtum veranlaßt werden. *L. H.*

M. Wintgen. Die Bestimmung des Formaldehydgehaltes der Luft[5]). — Bei der Bestimmung des Formaldehyds in der Luft

---

[1]) Ber. 32, 2141. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 31, 2979; JB. f. 1898, S. 1238. — [4]) Ber. 32, 1961—1964. — [5]) Hyg. Rundsch. 9, 753—757.

nach dem Verfahren von Romijn [siehe auch Peerenboom][1]) werden nur unter ganz bestimmten Bedingungen befriedigende Resultate erhalten; diese hängen von der Stärke und Menge der Jodlösung, sowie von dem Gehalte an überschüssigem Alkali ab. Verfasser empfiehlt *n*/10 Jodlösung und einen großen Überschuß an Alkali, wodurch das Hintereinanderschalten mehrerer Absorptionsröhren unnötig wird. Eine Abnahme des Jodgehaltes in den Absorptionsröhren, welche Peerenboom beobachtete, sei nur durch Verflüchtigung von Jod zu erklären. *Kühn.*

Peerenboom. Erwiderung auf vorstehende Veröffentlichung[2]). — Entgegen der Angabe Wintgens sind die Resultate bei der Formaldehydbestimmung weniger von der Stärke der Jodlösung als von dem Verhältnis der Formaldehydlösung zu jener abhängig. Ferner ist die Abnahme des Jodgehaltes in den Absorptionsröhren nicht allein der Verdunstung von Jod zuzuschreiben. *Kühn.*

Ferdinand Jean. Der Nachweis des Formols in Nahrungsmitteln[3]). — Zum Nachweise des Formols werden die Nahrungsmittel möglichst zerkleinert, mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu einem Brei angerieben (von Milch werden 100 ccm mit 4 bis 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt) und zur Abscheidung der Eiweißkörper einige Minuten auf 80° erhitzt; dann werden aus einem 300 ccm-Kolben nach Zugabe von überschüssigem, gepulvertem Natriumsulfat etwa 50 ccm abdestilliert und zu folgenden Reaktionen benutzt: 1. Fuchsinschweflige Säurereaktion. 2. Schütteln mit Anilinwasser (Bildung einer milchigen Trübung). 3. Neßlers Reagens (gelbroter Niederschlag, später braunrot werdend). 4. Phenylhydrazinchlorhydrat (Bildung einer milchigen Trübung). 5. Nitroprussidnatrium und Natronlauge (Blaufärbung). Die sicherste Reaktion ist die Trillatsche, welche nur dem Formaldehyd eigen ist. Das Destillat wird mit drei Tropfen Schwefelsäure und zehn Tropfen Dimethylanilin ein bis zwei Stunden im geschlossenen Rohr auf 40° erhitzt, dann durch Soda unter wiederholtem Abdampfen mit Wasser das überschüssige Dimethylanilin verjagt und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit etwas Bleisuperoxyd versetzt. Intensive Blaufärbung zeigt Formol an (Bildung von Tetramethyldiamidobenzhydrol). *Kühn.*

Al. Leys. Nachweis von Formaldehyd in der Milch[4]). — Verfasser verwendet zunächst das Phloroglucinreagens Jorissen. Ob die Milch gekocht ist, wird durch Schütteln mit einem am-

[1]) JB. f. 1898, S. 1242. — [2]) Hyg. Rundsch. 9, 757—759. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 41—42. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 108—114.

moniakalischen Äther- und Alkoholgemenge nachgewiesen. Die Milch wird dann destilliert und das Destillat mit dem Reagens von Gayon (1 ccm einer gesättigten wässerigen Fuchsinlösung, 10 ccm Bisulfit von 30° Bé und 10 ccm konzentrierte Salzsäure) mit Phloroglucin und der Lösung von Denigès auf Formol geprüft. *L. H.*

Normann Leonard und H. Metcalfe Smith. Eine neue Reaktion auf Formaldehyd[1]. — Beim Erwärmen von formaldehydhaltiger Milch mit Salzsäure tritt Violettfärbung auf, wenn weniger als 0,1 Proz. Formaldehyd vorhanden ist, sonst Gelbfärbung. Die Violettfärbung ist abhängig von der Gegenwart einer geringen Menge eines Oxydationsmittels, namentlich eines Eisensalzes. *L. H.*

A. Bach. Das Formaldoxim als Reagens zum Nachweis der Gegenwart geringer Mengen Kupfer[2]. — *Trioximidomethylenchlorhydrat*, $(CH_2:NOH)_3.HCl$, erhalten aus Formaldehyd oder Trioxymethylen und Hydroxylaminchlorhydrat, gibt mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von Kalihydrat eine intensive Violettfärbung. Bei einem Gehalt von 1:1000000 ist die Färbung noch deutlich sichtbar. Ist die Lösung zu wenig verdünnt, dann ist die Färbung grün. Formaldoxim gibt mit Nickelsulfat eine dunkel orangegelbe Färbung. *L. H.*

Leopold Kohn. Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde[3]. — Trägt man festes Cyankalium in Formaldehyd unter Kühlung ein, so erhält man eine wässerige Lösung von *glycolsaurem Kalium* und *Hexamethylentetramin*. Der Prozeß verläuft nach folgender Gleichung: $10CH_2O + 4KCN + 2H_2O = (CH_2)_6N_4 + 4CH_2OH.COOK$. Gibt man zur Formaldehydlösung Cyancalcium, so entsteht ein weißer, in viel Wasser löslicher, stickstofffreier Körper. Im Filtrat vom Niederschlag findet sich glycolsaurer Kalk. *L. H.*

Marcel Delépine. Einwirkung des Formaldehyds und Benzaldehyds auf Ammoniaksalze[4]. *L. H.*

Gino Pollacci. Über die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen. Vorläufige Mitteilung[5]. — Verfasser unterwarf grüne Blätter von Pflanzen, welche im Lichte standen, der Destillation mit reinem Wasser und konnte im Destillate Formaldehyd nachweisen. Als Reagens benutzte er eine Lösung von Codeïn in konzentrierter Schwefelsäure, welches nicht nur mit Formaldehyd,

---

[1]) Analyst 24, 86—87. — [2]) Monit. scientif. [4] 13, I, 251—253. — [3]) Wien. Akad. Ber. 108, 612—617; Monatsh. Chem. 20, 903—908; vergl. JB. f. 1898, S. 1235. —. [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 7—10; vergl. JB. f. 1898, S. 1230 f. — [5]) Boll. chim. farm. 38, 601—603.

sondern auch mit dessen Polymeren Violettfärbung gibt. Außer mit diesem Reagens wurde der Formaldehyd noch mit folgenden anderen Reagenzien nachgewiesen: 1. Mit wässeriger Anilinlösung, welche mit Formaldehyd einen weißen Niederschlag gibt. 2. Mit Benzophenol, welches auf Formaldehydlösung beim vorsichtigen Überschichten mit 94 proz. Schwefelsäure an der Berührungsstelle einen roten Ring erscheinen läßt. 3. Mit fuchsinschwefliger Säure, welche die grünen, dem Lichte ausgesetzt gewesenen Blätter violett färbt. 4. Mit ammoniakalischer Silberlösung. 5. Mit Neßlers Reagens, welches durch Formaldehyd geschwärzt wird. 6. Mit Methylphenylhydrazin, welches einen weißen Niederschlag erzeugt.
Kühn.

Giuseppe Bruni. Über die physiologische Wirkung des Formaldehyds [1]). — Verfasser gibt nach einer Zusammenstellung der Arbeiten auf diesem Gebiete seine eigenen Versuche bekannt, die an Fröschen, Hunden, Kaninchen, Ratten und verschiedenen Mikroorganismen angestellt wurden. Ergebnisse: 1. Formaldehyd von vollkommen neutraler Reaktion wird vom tierischen Organismus ziemlich gut vertragen, im Gegensatz zum Formaldehyd des Handels, der saure Reaktion zeigt. 2. Innerlich genommen erregt Formaldehyd auch in verdünntesten Lösungen Erbrechen. 3. Beim mehrtägigen Eingeben von ungiftigen Dosen tritt Verhärtung ein. 4. Neutrale Formaldehydlösung wirkt schwach bakterientötend, saure Lösung wirkt stärker. 5. Kleine Formaldehydmengen können Kulturen steril machen und besitzen ein höheres Sterilisierungsvermögen als Borsäure. *L. H.*

M. André. Vergiftung durch Formaldehyd [2]). — In einem Falle von Vergiftung durch Formaldehyd hat Verfasser als Gegengift Spiritus Mindereri mit Erfolg verwendet. Er empfiehlt die gleichzeitige Anwendung von Vichywasser oder einem anderen alkalischen Wasser. Formol verbindet sich mit dem freien oder an Säure gebundenen Ammoniak nach folgender Gleichung: $6\,CH_2O + 4\,NH_3 = C_6H_{12}NH + 6\,H_2O$. Bei Anwendung von essigsaurem Ammoniak verläuft der Vorgang wie folgt: $6\,CH_2O + 4\,C_2H_3O_2 . NH_4 = C_6H_{13}N_4 . C_2H_3O_2 + 3\,C_2H_4O_2 + 6\,H_2O$. Man muß etwa die dreifache Gewichtsmenge Spiritus Mindereri verwenden, um eine bestimmte Menge Formol zu sättigen. *L. H.*

Giuseppe Gelm. Sterilisation mittels Formalin [3]). — Verfasser hat mit den Scheringschen Formalinapparaten „Äskulap“

[1]) Ann. chim. farm. 1899, S. 324—345. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 10—13. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 32, 305—309.

und „Hygiea" an verschiedenen Pilzen, wie: Botritis cinerea, Penicillium glaucum, Cladosporium herbarium, Monilia candida, besonders für Zwecke der Weinkellereien, Sterilisierungsversuche angestellt. Die Resultate ergeben, daß Formalin in sauber gehaltenen Lagerräumen zum Konservieren der Weine mit Vorteil verwendet werden kann. *L. H.*

G. Romijn. Desinfektion mit Formaldehyd [1]. — Zur Entwickelung der Formaldehyddämpfe aus wässerigen Lösungen empfiehlt Verfasser den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure. *Kühn.*

Eugène Fournier in Paris. Desinfektionsmittel. [D. R.-P. Nr. 104 989] [2]. — Durch Vermischen von 3 Tln. Formaldehyd mit 2 Tln. Aceton oder 1 Tl. Aceton und 1 Tl. 90 proz. Alkohol erhält man ein *Desinfektionsmittel*, welches bei einem Drucke von 3 oder 4 Atm. verdampft, eine größere desinfizierende Wirkung besitzt als Formaldehyd allein. Die Mischung ist in Wasser in jeder Menge löslich und vermag auch Insekten zu vernichten. *Sd.*

Marcel Delépine. Über das Methylensulfat oder Schwefelsäuremethylal [3]. — *Methylensulfat*, $CH_2\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!SO_2$, entsteht aus Trioxymethylen und rauchender Schwefelsäure. Weißes Pulver, Schmelzp. 155°. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° entstehen Kohlenoxyd, -dioxyd und Schwefeldioxyd, die Schwefelsäure enthält eine humusartige Substanz, $(C_5H_6O)_n$. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 60 bis 70° entstehen Formal und der Schwefelsäureester des betreffenden Alkohols. *Dibenzylformal*, $CH_2(O.C_7H_7)_2$, und *Benzylschwefelsäure*, $C_7H_7.O.SO_3H$, wurden dargestellt. Die Baryum-, Kalium- und Kupfersalze derselben kristallisieren gut. — Die unter Zusatz von etwas Campher ermittelte Verbrennungswärme betrug im Mittel für 1 g 1286,5 Cal. und für 1 Mol. 141,5 Cal. Bildungswärme: $S + O_4 + C + H_2 = SO_4CH_2 \ldots + 162{,}9$ Cal. Bildungsgleichung: SO_3 (fest) $+ 1/n\,(CH_2O)_n = CO_4CH_2$ (fest)... $+ 18{,}7$ Cal. Die homologen Aldehyde ergeben mit Schwefelsäure andere Verbindungen, über welche später berichtet werden soll. *L. H.*

Marcel Delépine. Einwirkung von Methylensulfat auf Benzylalkohol [4]. — Sulfat und Benzylalkohol (5 bis 6 Tle.) werden langsam unter Umrühren auf 60 bis 65° erhitzt. Durch Neutralisation der sauren Lösung mit Baryumcarbonat erhält man

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 73—77. — [2]) Patentbl. 20, 777. — [3]) Compt. rend. 129, 831—833; Bull. soc. chim. [3] 21, 1055—1059. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1059—1061.

das *Baryumbenzylsulfat.* Mit kohlensaurem Kalium entsteht *Kaliumbenzylsulfat* in feinen Nadeln. *Benzylformal*, $CH_2(OC_7H_7)_2$, bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 330°. Das *Kupfersalz* bildet grüne Kristalle. *L. H.*

Hermann Blaser. Zum Nachweis von Aldehyd in Äther[1]. — Größere Mengen schwefliger Säure sind auf die Aldehydreaktion mit fuchsinschwefliger Säure bei der Untersuchung des Äthers nach Ansicht des Verfasser störend. Da mit kleinen Mengen schwefliger Säure eine völlige Entfärbung des Fuchsins nicht gelang, so benutzte er eine in der Sonne gebleichte Fuchsinlösung (1:100000), welche sich als sehr brauchbar erwies. *Kühn.*

C. J. Robinson. Das Vorkommen von Acetaldehyd in Petroleumprodukten[2]. — Bei der Destillation von Rohpetroleum geht zuerst Wasser mit etwas Acetaldehyd über. Rohpetroleum enthält etwa 0,001 Proz. des Aldehyds. Es entsteht wahrscheinlich durch Zerstörung von im Rohöl enthaltenen sauerstoffhaltigen Produkten. *L. H.*

G. Denigès. Verbindungen von Fettaldehyden mit Mercurisulfat[3]. — *Acetaldehydquecksilbersulfatverbindung*, $C_2H_4O . Hg<^{O.Hg}_{O.Hg}>SO_4$, entsteht beim Schütteln von 1 ccm Äthanal mit 200 ccm des Reagens[4]. Weiße Kristalle, welche sich beim Kochen mit Salzsäure unter Bildung von Acetaldehyd spalten. Die entsprechende Formaldehydquecksilberverbindung wurde nicht erhalten. Beim Kochen von Formaldehyd mit dem Quecksilberreagens entsteht Mercurosulfat. *L. H.*

F. Pilkington Sargeant. Die Prüfung des Chloralhydrats nach dem britischen Arzneibuche[5]. — Die Vorschrift des Arzneibuches ist auf Chloralhydrat nicht anwendbar. Das Chloralhydrat muß vielmehr direkt in die Lauge eingeschüttet werden. Die Fehlerquelle liegt in der leichten Zersetzlichkeit des Spuren Alkohol enthaltenden Chloroforms, selbst durch $^1/_{10}$-Normallaugen. *L. H.*

F. H. Alcok und T. H. Thomas. Die Prüfung des Chloralhydrats nach dem britischen Arzneibuche[6]. — Es sollen 4 g Chloralhydrat mit 30 ccm Normalnatronlauge nicht mehr als 6 ccm Normalschwefelsäure zur Neutralisation verbrauchen. Man erhält dabei meist einen 100 Proz. übersteigenden Gehalt an Chloral-

---

[1]) Pharm. Centr.-H. 40, 607. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 232. — [3]) Compt. rend. 128, 429—431; J. Pharm. Chim. [6] 9, 371—372. — [4]) Compt. rend. 128, 1868. — [5]) Pharm. J. 63, 236. — [6]) Daselbst.

hydrat. Das gebildete Chloroform wird dabei durch die Lauge zu Chlornatrium und Ameisensäure oxydiert. Die Titration sollte daher sofort ausgeführt werden, nachdem 4 g Chloralhydrat mit 30 ccm Normalnatronlauge nur wenige Minuten tüchtig in verschlossenen Flaschen geschüttelt worden sind. *L. H.*

Franz Schmidinger. Zum quantitativen Nachweis des Chloralalkoholats [1]). — Verfasser stellt Versuche an über die Verwendbarkeit der Zeiselschen Methode zur Methoxylbestimmung. Die Methode ist verwendbar. Es genügt die Verwendung von 1 bis 2 g Chloralhydrat. *L. H.*

Harold Wilson. Chloraltannin [2]). — Chloralhydrat und Tannin werden in einer Porzellanschale gemischt und auf dem Wasserbade erhitzt. Zwischen 60 bis 70° scheidet sich eine braune Substanz aus, welche leicht von der beigemengten braunen Flüssigkeit getrennt werden kann. Chloraltannin gibt beim Behandeln mit Kaliumhydroxyd über 38 Proz. Chloroform ab, es ist löslich in Wasser und Alkohol. *L. H.*

Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson. Der kristallinische Glycolaldehyd [3]). — Dihydroxymaleïnsäure spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser in Glycolaldehyd und Kohlendioxd. Die bei der Polymerisation dieses Aldehyds zu einer Hexose als Nebenprodukt gebildete Substanz ist reiner Glycolaldehyd. Farblose Platten vom Schmelzp. 95 bis 97°. *L. H.*

Henry J. Horstman Fenton und Henry Jackson. Kondensation von Glycolaldehyd [4]). — Erhitzt man Glycolaldehyd kurze Zeit auf 130 bis 140°, so erhält man eine wasserlösliche Substanz, die auf Alkoholzusatz als braunweißer Niederschlag ausfällt. Bei der Temperatur von 160 bis 170° erhält man eine braune, schwammige Substanz, welche im siedenden Wasser fast unlöslich ist, von der Formel $C_6H_{10}O_5$. Läßt man die wässerige Aldehydlösung 24 Stunden lang mit einer 1 proz. Natriumhydroxydlösung stehen, so vermag die Mischung Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht mehr zu reduzieren, auch gibt sie nicht mehr die Schiffsche Aldehydreaktion. Sie gibt aber mit Phenylhydrazin einen Niederschlag von gelben Nadeln, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welche bei 158° schmelzen. Das reine Osazon ist leicht löslich in Essigester, weniger in Äther, Benzin und siedendem Wasser. Es ist identisch

[1]) Wien. Akad. Ber. 108, 707—709. — [2]) Pharm. J. 63, 148; vergl. JB. f. 1898, S. 1251. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 575—579. — [4]) Chem. News 80, 177.

mit *β-Acrosazon*, welches Fischer und Tafel als Kondensationsprodukt der Glycerose durch Alkali erhalten hatten. Verwendet man Calciumhydroxyd, so erhält man ähnliche Resultate. *L. H.*

H. Klinger. Zur Geschichte der Thioacetaldehyde[1]). — Verfasser weist darauf hin, daß der Nachweis der ringförmigen Konstitution der Trithioaldehyde (siehe das folgende Referat) zuerst von ihm geführt worden ist und erinnert daran, daß er bereits 1878[2]) die Isomerie der Thioaldehyde auf die verschiedenen Energieverhältnisse im Molekül zurückgeführt habe. Er schlägt für diese Art von Isomerie, die sich auch bei Verbindungen vom Typus der Fumar- und Maleïnsäure findet, und dadurch hervorgerufen wird, daß bei Molekülen von gleichem Gewicht und gleichem chemischen Bau der Energieinhalt ein ungleicher ist, den Namen „*Alloergatie*" vor. Über das Verhalten des sogenannten *flüssigen Thioacetaldehyds* der Zusammensetzung $8\,CH_3.CHS, H_2S$ teilt Verfasser mit, daß dieser Aldehyd sich beim Erhitzen zersetzt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung leichtflüchtiger Sulfide und Sulfhydrate. Bei der Destillation geht ein Gemisch von Substanzen über, aus welchen sich das bei 150 bis 152° siedende Äthyldisulfid, $(C_2H_5)_2S_2$, isolieren ließ. *L. H.*

E. Fromm. Zur Geschichte der Thioacetaldehyde[3]). — Der Satz in Klingers gleichlautender Abhandung[4]): „wer von dem Bau der Trisulfone auf den der Thioacetaldehyde schließt, bewegt sich im Zirkel", trifft nicht zu. Sulfongruppen bilden sich bei der Oxydation mit Permanganat immer nur da, wo die Atomverkettung .C.S.C. vorliegt. Schwefel in anderer Bindung wird entweder zu Sulfon oxydiert oder abgespalten. Da die Trithioaldehyde und Trithioketone Trisulfone liefern, muß im Molekül derselben dreimal der Komplex .C.S.C. vorhanden sein, was nur bei cyklischen Formeln möglich ist. Trithioformaldehydsulfon hat sechs, Trithioacetaldehydsulfon drei und Trithioacetonsulfon keine durch Halogene oder Alkyle ersetzbare Wasserstoffatome. Es muß also in dem ersten die Gruppe $.SO_2.CH_2.SO_2.$, im zweiten die Gruppe $.SO_2.CH.(CH_3).SO_2.$ und im dritten die Gruppe $.SO_2.C(CH_3)_2.SO_2.$ dreimal vorkommen, was nur in den cyklischen Formeln der Fall ist. Bezüglich der Annahme von *Alloergatie* bemerkt Verfasser, daß gerade bei den Trithioaldehyden und -ketonen alle Forderungen und Voraussagungen der Stereochemie durch das Experiment erfüllt und bestätigt werden konnten,

---

[1]) Ber. 32, 2194–2195. — [2]) Ber. 11, 1027; JB. f. 1878, S. 616. — [3]) Ber. 32, 2650—2653. — [4]) Vergl. vorstehendes Referat.

so liegt kein Grund vor, hier die frühere stereochemische Hypothese durch eine andere zu ersetzen. *L. H.*

Erich v. Hornbostel und Eduard O. Siebner. Über Kondensation von Glyoxal mit Isobutyraldehyd [1]). — Die Kondensation wurde in alkoholischer Lösung mittels Pottasche mit 2 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Glyoxal ausgeführt. Ein bei 110° übergehendes Produkt bildet eine farblose Flüssigkeit, ein bei 139° übergehendes Produkt erstarrt zu bei 54° schmelzenden Kristallen. Beide Fraktionen entsprechen der Formel, $C_{10}H_{18}O_4$. Sowohl bei der Reduktion dieses Produktes als bei der Kondensation von Isobutyraldehyd und Glyoxal mit alkoholischem Kali entsteht ein kristallisiertes *Produkt*, $C_{10}H_{19}O_4$, vom Schmelzp. 123 bis 124°. Siedep. 184°. Die Oxydation der Verbindung $C_{10}H_{18}O_4$ mit Permanganat ergab Dimethylmalonsäure und als Nebenprodukt ein Keton, vermutlich Diisopropylketon. Der Körper reagiert nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Phenylhydrazin, ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, Brom wird nicht addiert. *L. H.*

A. Wohl und L. Neuberg. Über die Darstellung des Acroleïns [2]). — 40 g Glycerin wurden mit 15,2 g gepulvertem Borsäureanhydrid gemischt und aus einer Metallretorte rasch destilliert. Statt des Anhydrids kann auch Borsäure verwendet werden. $^1/_2$ kg Glycerin und $^1/_8$ kg Borsäure werden in einer Metallretorte von 3 Liter Inhalt zunächst bei geöffnetem Deckel erhitzt, solange Wasserdämpfe entweichen und bis sich die Masse zu schwärzen beginnt. Nach dem Erkalten wird die Retorte geschlossen, mit einem Schornstein aus Asbestpappe umgeben und stark erhitzt. Die Ausbeute beträgt 154 g. *L. H.*

Ernest Charon. Über den Crotonaldehyd [3]). — Die Arbeit zerfällt in fünf Teile: Im I. Teil wird die Geschichte des Crotonaldehyds behandelt. Für die Darstellung des Aldehyds im Laboratorium eignet sich die Methode von Newbury und Orndorf [4]), für die Industrie die von Lieben [5]). Verfasser destilliert den Aldehyd mit einer Le Bel-Röhre und verwendet die Fraktion vom Siedep. 98 bis 108° zu seinen Untersuchungen. Der II. Teil behandelt die Oxydation [6]), der III. Teil die Reduktion des Crotonaldehyds [7]). IV. Teil. *Crotonalkohol.* Der aus dem Aldehyd durch das Zink-Kupfer- oder -Platinpaar dargestellte *Crotonalkohol*

[1]) Wien. Akad. Ber. **108**, 545—546; Monatsh. Chem. **20**, 835—836. — [2]) Ber. **32**, 1352—1354. — [3]) Ann. chim. phys. [7] **17**, 197—288. — [4]) Monatsh. Chem. **13**, 513; JB. f. 1892, S. 1546. — [5]) Monatsh. Chem. **13**, 515; JB. f. 1892, S. 1546. — [6]) Compt. rend. **122**, 533; JB. f. 1896, S. 667. — [7]) Bull. soc. chim. [3] **15**, 390.

(Butan-2-ol-1), $CH_3.CH:CH.CH_2OH$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Siedep. 117 bis 118°, gibt mit Brom *Dibrombutylalkohol*, $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2OH$. Farblose Prismen, Schmelzp. 32°. *Crotonylchlorid*, $CH_3.CH:CH.CH_2Cl$. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedep. 77°. *Trichlorbutan*, $CH_3.CHCl.CHCl.CH_2Cl$, aus Crotonylchlorid in Chloroform mit Chlor entstanden, siedet bei 93 bis 94°. *Crotonylbromid*, $CH_3.CH:CH.CH_2Br$, aus Crotonalkohol und Bromwasserstoff, siedet bei 102 bis 103°. Beim Erhitzen mit Kaliumformiat entsteht *Divinyl*, $CH_2:CH.CH:CH_2$, bei Einwirkung von Zinkstaub in Gegenwart von verdünntem Alkohol, oder des Zink-Kupferpaares in verdünnter Lösung der Kohlenwasserstoff, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$. *Dichlormonobrombutan*, $CH_3.CHCl.CHCl.CH_2Br$, siedet bei 87 bis 88°. *Tribrombutan* siedet bei 113 bis 114°. — *Crotonyljodid*, $CH_3.CH:CH.CH_2J$, aus dem Alkohol und rauchender Jodwasserstoffsäure erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 61 bis 62°. *Dicrotonyljodid.* Feine Nadeln vom Schmelzp. 155°. — *Crotonylsulfonsäure* entsteht bei Einwirkung von Schwefelsäure auf den Alkohol. Bei der Einwirkung organischer Säuren entstehen folgende Ester: *Crotonylformiat*, Siedep. 108 bis 109°. *Crotonylacetat*, Siedep. 128 bis 129°. *Crotonylpropionat*, Siedep. 148 bis 149°. *Methylcrotonyläther*, aus Crotonylbromid und Natriummethylat erhalten, siedet bei 79°. *Crotonyläthyläther*, siedet bei 99°. *Crotonyloxyd*, Siedep. 143 bis 145°. *Dibrombutyläthyläther*, Siedep. 116 bis 117°. *Crotonylsulfid*, Siedep. 186 bis 187°. *Crotonylisosulfocyanat*, C_4H_7NCS, Siedep. 83 bis 85°. *Crotonylthioharnstoff*, $C_4H_7.NH{-}C:SNH_2$, weiße Kristalle vom Schmelzp. 105°. *Dicrotonyl*, $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$, erhält man aus Crotonylbromid durch Einwirkung von Zinkstaub oder des Zink-Kupferpaares. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 117 bis 119°. — V. Teil. *Dipropenylglycol*, $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH.CH_3$, wird bei Reduktion des Aldehyds erhalten. Siedep. 230°. *Dipropenylglycoldiacetat*, Siedep. 250°. *Dipropenylglycoltetrabromid*, entsteht beim Bromieren in zwei isomeren Formen, Schmelzp. 123 und 171°. *Dipropenylglycoldiacetattetrabromid*, erhalten durch Acetylierung des Dipropenylglycoltetrabromids. Farblose Prismen, Schmelzp. 141°. Dipropenylglycol gibt mit unterchloriger Säure eine *Verbindung*, $C_8H_{16}Cl_2O_4$. Farblose Blättchen, Schmelzp. 222 bis 223°. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht eine Tetraacetylverbindung, $C_{16}H_{24}O_8Cl_2$. Prismen vom Schmelzp. 217°. Dichlorhydrin und Dibromhydrin konnten nicht glatt erhalten werden. — Schlußresultate: 1. Das

Zink-Kupferpaar ist auf gesättigte Aldehyde und Ketone ohne jede Einwirkung, gibt dagegen mit ungesättigten Aldehyden und Ketonen nur den entsprechenden ungesättigten Alkohol. 2. Die Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen und einer doppelten Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom geben leicht Verbindungen mit acht Kohlenstoffatomen. *L. H.*

H. Labbé. Über die natürliche Umwandlung des Citronellals in eine cyklische Verbindung[1]). — Reines, rektifiziertes Citronellal verliert nach zweimonatlichem Stehen seinen charakteristischen Geruch und riecht nach Pfefferminz. Verfasser konnte *Isopulegol* in dem veränderten Citronellal nachweisen. Im Citronellol konnte Isopulegol nicht nachgewiesen werden. Mit Kohlenwasserstoffen oder Terpenalkoholen vermengt, scheint Citronellal relativ beständig zu sein. *L. H.*

H. Labbé. Über die Bildung von Baryumdisulfitverbindungen des Citrals und Citronellals[2]). — Verfasser hat festgestellt, in welchen Mengenverhältnissen die Fällung der Lösungen von Citral- und Citronellalnatriumdisulfitverbindungen durch Chlorbaryum stattfindet. Es ergibt sich, daß die Fällung der Baryumdisulfitverbindung des Citronellals sofort und mit einer Ausbeute von 80 bis 90 Proz. der Theorie erfolgt. Beim Citral werden auch bei längerem Stehen nicht mehr als 27 bis 28 Proz. der theoretischen Menge gefällt. Diese Resultate werden nur mit reinen Aldehyden erhalten. Bei Anwendung von Lemongrasöl werden nur zwischen 8 und 13 Proz. des Citrals gefällt. Das aus dem Niederschlag regenerierte Citral ist aber nicht rein. *L. H.*

Julien Flatau und Henri Labbé in Paris. Verfahren zur Trennung des Citronellals vom Citral. [D. R.-P. Nr. 101540][3]). — Aus der Lösung des Gemisches der Natriumbisulfitverbindungen des *Citronellals* und *Citrals* wird durch eine hinreichende Menge eines Baryumsalzes Citronellalbaryumbisulfit gefällt, während Citralnatriumbisulfit unverändert in Lösung bleibt. Das ausgeschiedene Citronellalbaryumbisulfit wird dann mit Alkali zersetzt und das Citronellal in freiem Zustande erhalten. In gleicher Weise wird auch das Citral aus der Lösung durch Alkali in Freiheit gesetzt. *Sd.*

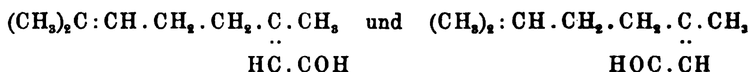
Ferd. Tiemann. Über die Einwirkung von alkalischen und sauren Agenzien auf Citral[4]). — Basische Agenzien wirken auf

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1023—1025. — [2]) Daselbst, S. 1026—1027; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1269. — [3]) Patentbl. 20, 168; vergl. JB. f. 1898, S. 1269. — [4]) Ber. 32, 107—115.

Citral verharzend, aber auch hydrolysierend ein. Im letzteren Fall entstehen Methylheptanon und Acetaldehyd. Eine Verschiebung der doppelten Bindung unter Bildung einer isomeren Verbindung findet bei Einwirkung von Natriumhydroxyd nicht statt. Leitet man Schwefeldioxyd in eine ätherische Citrallösung ein, so wird der größte Teil verharzt und es entstehen etwa 20 Proz. *Cymol*. *Geraniol* wird nicht so leicht angegriffen. Wenn man der Citrallösung Geraniol beimengt und die Einwirkung der schwefligen Säure nicht zu lange andauern läßt, so geht unverändertes Geraniol mit Cymol in das Destillat über. Dieses Verfahren kann benutzt werden, um im rohen, aus Lemongrasöl nur durch Destillation gewonnenen Citral das vorhandene *Geraniol nachzuweisen*. Will man unverändertes Citral wieder gewinnen, so muß man den Prozeß nach kurzer Zeit unterbrechen. Ein isomerer Aldehyd entsteht hierbei nicht. — Mit Schwefelsäure geschüttelt gibt Citral neben verharztem, cymolhaltigem Produkt wieder reines Citral, ohne daß ein isomerer Aldehyd entsteht. — Mit einer Auflösung von Chromsäureanhydrid in Schwefelsäure geschüttelt, geben 100 g Citral 68 g unveränderten Aldehyd. Ein isomerer Aldehyd entsteht nicht. *L. H.*

Ferd. Tiemann. Über das Verhalten verschieden gereinigten Citrals gegen Semicarbazid [1]). — Die Isomerie der beiden aus *Citral* entstehenden *Semicarbazone* [2]) kann darauf beruhen, daß 1. der Semicarbazidrest sich in räumlich verschiedener Weise an den Citralrest lagert, 2. die Wasserabspaltung zwischen Citral und Semicarbazid in verschiedener Weise unter Bildung von strukturisomeren Semicarbazonen stattfindet, 3. daß zwei raumisomere Formen



$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH_3$ und $(CH_3)_2:CH.CH_2.CH_2.C.CH_3$
HC.COH HOC.CH

im Citral nebeneinander vorkommen und leicht ineinander übergehen. — Wenn man 1 kg der gereinigten normalen Natriumbisulfitdoppelverbindung des Citrals in 3 Liter Wasser verteilt, mit 1 Liter Äther überschichtet, mit 500 g Soda eine Stunde lang durchschüttelt, so nimmt der Äther 300 g Citral statt der berechneten 590 g auf. Dieses Citral gibt fast ausschließlich und nahezu quantitativ das bei 164° schmelzende Citralsemicarbazon. Dieses Citral *(Citral a)* siedet bei 118 bis 119° (20 mm), das Volumengewicht bei 20° ist 0,8898, der Brechungsindex $n_D = 1{,}4891$.

[1]) Ber. 32, 115—122. — [2]) Ber. 31, 3330; JB. f. 1898, S. 1263.

Bei der Oxydation entstehen dieselben Produkte, wie bei der des gewöhnlichen Citrals, mit Aceton kondensiert es sich zu Pseudojonon, welches bei der Inversion α- und β-Jonon liefert. *Citral b* erhält man aus der wässerigen Lösung von der Darstellung des Citrals *a*, indem diese mit Natronlauge versetzt wird. Dieses Citral liefert reichlichere Mengen des Semicarbazons vom Schmelzp. 171°. In ihm wurden noch 70 bis 80 Proz. Citral *a* nachgewiesen. Ein Citral *b*, welches quantitativ das bei 171° schmelzende Semicarbazon liefert, konnte nicht erhalten werden. Citral *b* siedet bei 117 bis 118° (20 mm), Volumengewicht bei 20° ist 0,8888, der Brechungsindex $n_D = 1,4895$. Aus den Mutterlaugen der aus Citral *b* abgeschiedenen Citralidencyanessigsäure, Schmelzp. 122°, läßt sich eine *Citralidencyanessigsäure*, $C_{13}H_{17}NO_2$, vom Schmelzp. 80° in kleinen Mengen isolieren. *L. H.*

Ferd. Tiemann. Über die Trennung des Citrals vom Citronellal und Methylheptenon [1]). — Die von Flatau und Labbé [2]) gemachten Angaben über die Trennung des *Citrals* von *Citronellal* treffen nicht zu, denn in der wässerigen Auflösung der normalen Natriumbisulfitverbindung des Citrals entsteht ebenso wie in der der entsprechenden Citronellalverbindung durch Baryumchlorid ein Niederschlag, ebenso in der wässerigen Lösung der Natriumbisulfitverbindungen des Methylheptenons und des Benzaldehyds. Labbés [3]) Versuch führte ebenfalls nicht zum Ziel. — Die in der früheren Abhandlung [4]) ausgesprochene Vermutung, daß das verschiedene Verhalten von Citral und Citronellal gegen eine Auflösung von Natriumsulfit und -bicarbonat sich wahrscheinlich zu der Trennung beider Aldehyde voneinander verwerten lasse, konnte Verfasser auf Grund der zu diesem Zwecke angestellten Versuche im vollen Umfange bestätigen. — Zur quantitativen Trennung beider Aldehyde durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit und -bicarbonat bieten sich folgende Wege: 1. Man kann dem Gemisch durch Schütteln mit einer ausreichend verdünnten Lösung von Natriumsulfit und -bicarbonat das Citral entziehen. 2. Durch Behandeln des Gemisches mit einer konzentrierteren, mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung von Natriumsulfit kann das Citral in labiles citraldihydrodisulfonsaures Natrium übergeführt werden, während Citronellal in die in Salzlösungen nahezu unlösliche normale Natriumbisulfitdoppelverbindung umgewandelt wird. 3. Man kann das Gemisch unter Einleiten von Kohlensäure mit

[1]) Ber. 32, 812—823. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 20, 1012; JB. f. 1898, S. 1269. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 77. — [4]) Ber. 31, 3338; JB. f. 1898, S. 1263.

einer Lösung von Natriumsulfit schütteln. Citral geht als labiles, durch Alkalilauge zerlegbares, citraldihydrodisulfonsaures Natrium und Citronellal als stabiles, durch Alkalilauge nicht spaltbares, citronellalhydrosulfonsaures Natrium in Lösung. 4. Einem Gemisch aus Terpenen, Terpenalkoholen, Citral und Citronellal kann das Citral durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumsulfit in der zehnfachen Menge Wasser nach Zusatz einer ausreichenden Menge von Natriumbicarbonat entzogen werden. Schüttelt man den vom Citral befreiten Rückstand mit einer Lösung von Sulfit und Bicarbonat, so wird das Citronellal in der Form von normalem Citronellalnatriumbisulfit abgeschieden. Um Citral, Citronellal und Methylheptenon voneinander zu trennen, kann Citral durch Schütteln mit Sulfit- und Bicarbonatlösung entzogen werden. Aus dem Rückstand wird Citronellal abgeschieden durch Schütteln mit Sulfit- und Bicarbonatlösung als normales Citronellalnatriumbisulfit. Das unangegriffene Methylheptenon wird ausgeäthert. Vorhandene Terpene und Terpenalkohole bleiben mit Methylheptenon gemischt zurück. Letzteres kann als Natriumbisulfitdoppelverbindung abgeschieden, durch Soda in Freiheit gesetzt und als Semicarbazon nachgewiesen werden. *L. H.*

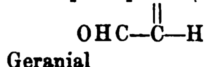
Ferd. Tiemann. Über die drei Lemongrasaldehyde des Herrn W. Stiehl[1]). — Verfasser hat eine ausführliche Kritik der Abhandlung von W. Stiehl[2]) in Form einer Broschüre (Berlin, R. Friedländer und Sohn) veröffentlicht. Die vorliegende Mitteilung enthält nur eine kurze Darstellung des Sachverhaltes. R. Schmidt und Max Kerschbaum wiederholten die Stiehlschen Versuche. Es ergab sich, daß die drei strukturisomeren Aldehyde des Lemongrasöles Citriodoraldehyd, Citral und Allolemonal identisch sind. Die Ergebnisse der Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt. Im Lemongrasöl kommt mithin nur ein Aldehyd der Formel $C_{10}H_{16}O$ vor, das bekannte Citral, das möglicherweise in zwei Configurationen auftritt. *L. H.*

Ferd. Tiemann. Über das natürlich vorkommende Citral und die Zusammensetzung des Lemongrasöles[3]). — Nach brieflichen Mitteilungen von J. Bertram (Chemisches Laboratorium Schimmel u. Co., Leipzig) ist Citral bisher aufgefunden worden im: Lemongrasöl, Citronenöl, Limetteöl, Mandarinenöl, Backhausiaöl, Öl von Eucalyptus Steigeriana, Öl der Citronellfrüchte, japanischen Pfefferöl, Bayöl, Pommeranzenöl und wahrscheinlich auch im

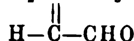
[1]) Ber. 32, 827—830. — [2]) J. pr. Chem. 58, 61; JB. f. 1898, S. 2104. — [3]) Ber. 32, 830—835.

Melissenöl. Lemongrasöl enthält 73 bis 82 Proz. Citral, welches am besten durch Schütteln mit Natriumsulfit und -bicarbonat gewonnen werden kann. (Ausbeute 90 bis 98 Proz.) Durch die Überführung in Pseudojonon läßt sich Citral ebenfalls im Lemongrasöl nachweisen. Die Umwandlung des Citrals in Pseudojonon ist zur quantitativen Schätzung des Citrals nicht verwertbar. — Neuerdings untersuchte Proben von Lemongrasöl waren frei von Citronellal. Der Gehalt des Öles an Methylheptenon beträgt 1,2 bis 3 Proz. — Geraniol wurde aus den verseiften, nicht aldehydischen Bestandteilen mittels der Chlorcalciumverbindung und aus dem rohen Lemongrasöl durch Umwandlung in den Benzoësäureester isoliert. *L. H.*

Wilhelm Stiehl. Über drei Lemongrasölaldehyde[1]). — Verfasser kann sich der Ansicht Tiemanns[2]), daß Geranial (Citral), Citriodoral und Allolemonal identisch seien, daß Lemongrasöl ein und denselben Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, enthalte, und daß die Acetonkondensationsprodukte dieser Aldehyde, bezw. des Lemongrasöles mit Pseudojonon, bezw. die Inversionsprodukte derselben mit Jonon identisch seien, nicht anschließen. Die Ausführungen des Verfassers enthalten keine Berichte über neue Versuche. Er kommt zu folgenden Schlußfolgerungen: 1. Lemongrasöl enthält nur Citriodoral. 2. Dasselbe wird durch Natriumbisulfit bei Gegenwart von freier Säure erst in Geranial umgelagert. 3. Citriodoral und Geranial sind bei geeignetem Ersatz der benachbarten Äthylenbindung, z. B. durch Natriumbisulfit, ineinander leicht überführbare Stereoisomere. Für diese beiden Aldehyde werden folgende Formeln angenommen:



$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH_3$ / OHC—C—H

Geranial



$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C.CH_3$ / H—C—CHO

Citriodoral

Weitere Versuche des Verfassers über Allolemonal, welche nicht beschrieben sind, haben dargetan, daß dieser Aldehyd schwer rein darzustellen ist. Die für denselben angegebenen Konstanten gelten nicht für den reinen Aldehyd, sondern für ein Gemenge desselben mit Estern und Alkoholen. Reines Citral b wird mit reinem Allolemonal identisch sein. *L. H.*

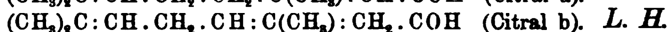
H. Labbé. Über ein Polymeres des Citrals[3]). — Läßt man auf 10 g Citral 100 ccm einer 10proz. Kalilauge einwirken, so

[1]) J. pr. Chem. 59, 497—516. — [2]) Siehe die vorhergehenden Referate; JB. f. 1898, S. 1260 ff. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 407—408.

verschwindet der Citralgeruch und wird durch einen schwachen charakteristischen Geruch ersetzt. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein braunes Öl, welches, einen Monat im Exsiccator aufbewahrt, in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, ein weißes, geruchloses Pulver, das *Polycitral*, $(C_{10}H_{16}O)_n$, Schmelzp. 81 bis 82°, gibt. *L. H.*

L. Bouveault. Über die Natur der Isomerie der beiden Lemonale [Citrale] [1]). — Durch Säuren wird Citral b in Citral a, durch Alkalien Citral a in Citral b umgewandelt. Die Beständigkeit hängt vom Lösungsmittel ab, deswegen ist die Bezeichnung „Lémonal stable" und „Lémonal instable" aufzugeben. Die beiden Citrale sind nicht stereoisomer, sondern stellungsisomer.


$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.COH$ (Citral a).


$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C(CH_3):CH_2.COH$ (Citral b). *L. H.*

A. Verley. Einwirkung von Säuren auf Citral [2]). — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Citral in Gegenwart von Essigäther entsteht *Methylisopropencyklohexanol* vom Siedep. 96 bis 97°. Wässerige Chlorzinklösung, Jodwasserstoff und Schwefelsäure bewirken eine Umwandlung in Cymol. Versuche, Citral zu Geraniol zu reduzieren, gelangen nicht. Versetzt man aber eine Lösung von 500 g Citral in 1250 g eines Gemenges gleicher Teile Eisessig und Alkohol mit so viel Wasser, bis eine Trübung beginnt, und dann mit 400 g Zink, so scheidet sich nach drei Stunden eine Ölschicht ab. Man gibt dann 500 g des Gemisches gleicher Teile Alkohol und Eisessig zu, worauf das Öl verschwindet. Am folgenden Tage ist wieder Öl abgeschieden, welches man neuerdings löst. Fällt man am dritten Tage die Lösung mit Wasser, so läßt sich durch Fraktionieren des Öles im Vakuum ein Glycol *Tetramethyl-2,6,11,15-octodekatetren-2,6,10,14-diol-8,9*, Siedep. 203 bis 209°, isolieren. *L. H.*

A. Verley. Kondensation des Citrals mit Cyanessigsäure [3]). — Man erhitzt 65 g Cyanessigsäure, 100 g Citral und 52 g Pyridin auf 100 bis 105°. Das Ganze wird mit Äther behandelt, die ätherische Lösung mit Schwefelsäure gewaschen und im Vakuum fraktioniert. Es scheidet sich dann *Citrylidenacetonitril*, $C_{12}H_{17}N$, ein pseudojononähnlich riechendes Öl, Siedep. 150 bis 170°, ab. *L. H.*

A. Verley. Kondensation des Citrals mit Malonsäure [4]). — Werden gleiche Moleküle Citral, Malonsäure und Pyridin auf 100

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 423—427. — [2]) Daselbst, S. 408—413. — [3]) Daselbst, S. 413—414. — [4]) Daselbst, S. 414—418.

bis 110° erhitzt, so erhält man ein Gemisch von Citrylidenessigsäure und Citrylidenmalonsäure. Durch Behandeln mit Äther und Schwefelsäure wird Pyridin entfernt. Aus dem Äther scheidet sich die Citrylidenmalonsäure aus. Die ätherische Lösung gibt an Kalilauge die Citrylidenessigsäure ab. — *Citrylidenmalonsäure* schmilzt bei 191°. Beim Erhitzen gibt sie Kohlendioxyd ab unter Bildung von Citrylidenessigsäure. Man erhält Citrylidenmalonsäure am besten durch Erhitzen von 152 g Citral, 79 g Pyridin und 104 g Malonsäure auf 110°. — Erhitzt man Citral, sauren Malonsäureäthylester und Pyridin auf 95 bis 100°, so entsteht *Citrylidenessigsäureäthylester*, ein pseudojononartig riechendes Öl vom Siedep. 160 bis 162°. Citral mit Acetessigester bei Gegenwart von Pyridin kondensiert, gibt *Pseudojonon*. — Behandelt man *Lemongrasöl* mit Malonsäure, wie oben angegeben, so erhält man Kristalle vom Schmelzp. 191° und solche vom Schmelzp. 122°. Letztere *Säure*, $C_{15}H_{24}O_4$, entspricht einem dem Citral homologen Aldehyd, $C_{12}H_{22}O$, welcher das Citral im Lemongrasöl zu begleiten scheint. Der Aldehyd, $C_{10}H_{16}O$, des Lemongrasöles scheint ein einheitliches Produkt zu sein, denn mit Citral aus Geraniol wurde dieselbe Citrylidenmalonsäure, Schmelzp. 191°, erhalten. *L. H.*

Henry B. Hill und Joseph Torrey jr. Über Nitromalonsäurealdehyd [1]. — Bei der Einwirkung von Alkalinitriten auf Mukobromsäure und deren Ester entsteht als Endprodukt ein Alkalisalz, $KC_3H_2NO_4.H_2O$, das Salz des *Nitromalonsäurealdehyds*, $CHNO_2.(COH)_2$. Das Natriumsalz bildet dünne, wasser- und alkohollösliche Nadeln. Auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung scheidet sich Trinitrobenzol ab, daneben entsteht Ameisensäure: $3C_3H_3NO_4 = C_6H_3(NO_2)_3 + 3CH_2O_2$. Gibt man zum Silbersalz des Aldehyds eine ätherische Salzsäurelösung, so erhält man den freien Nitromalonsäurealdehyd. Farblose Prismen vom Schmelzp. 50 bis 51°, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Mit Anilinchlorhydrat gibt das Natriumsalz *Nitromalonaldehydanil*, $C_9H_8N_2O_3$. Gelbe Tafeln vom Schmelzp. 143 bis 144°, löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. *Nitromalonaldehyddianil*, $C_{15}H_{13}N_2O_3$, bildet sich aus freiem Anilin und dem Natriumsalz. Die gelben Nadeln schmelzen bei 43 bis 44° und sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Analog sind die Reaktionen mit Toluidin. *Nitromalonaldehyd-p-tolil*, $C_{10}H_{10}N_2O_3$, schmilzt bei 176 bis 177°. *Nitromalonaldehyddi-p-tolil* schmilzt bei 138°. Mit Phenylhydrazin

[1] Amer. Chem. J. 22, 89—110; vergl. JB. f. 1895, S. 1261.

treten ähnliche Kondensationen ein. Die Phenylhydrazone werden leicht in Phenylnitropyrazol verwandelt. *Nitromalonaldehydphenylhydrazon*, $C_9H_9N_3O_3$, bildet gelbe, in Wasser, Äther und Alkohol lösliche Nadeln, Schmelzp. 101°. Bei längerem Erhitzen entsteht das bei 125° schmelzende Phenylnitropyrazol. *Nitromalonaldehyddiphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_5O_2$, ist weniger beständig als das Monohydrazon. Orangerote Nadeln vom Schmelzp. 98°. Das Natriumsalz bildet gelbe Nadeln. Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und Alkohol. — Aus den Hydrazonen entsteht durch Erhitzen in Alkohol *1-Phenyl-4-nitropyrazol*, $C_9H_7N_3O_2$. Schmelzp. 126 bis 127°. *4-Nitropyrazol* wurde durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf das Natriumsalz des Aldehyds erhalten. Schmelzp. 157 bis 158°. *β-Nitroisoxazol*, $C_3H_2N_2O_3$, bildet sich aus salzsaurem Hydroxylamin und der Natriumverbindung des Aldehyds. Rhombische Tafeln, Schmelzp. 46 bis 47°. Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf das Natriumsalz in alkalischer Lösung unter Bildung des Natriumsalzes des Nitromalonaldehyddioxims. $NaC_3H_4N_3O_4$, ein. Gelbe Prismen, welche sich mit Salzsäure oder beim Erhitzen über 100° zersetzen. Das *Silbersalz* ist ein gelber Niederschlag. Das Natriumsalz des Dioxims gibt mit salzsaurem Anilin Nitromalonaldehydaniloxim, $C_9H_9N_3O_3$. Schmelzp. 162°. Mit Aceton bildet der Nitromalonaldehyd Nitrophenol. *L. H.*

Ketone.

Richard Abegg. Über Säure- und Alkalistabilität stereoisomerer Oxime [1]). — Die Stabilität *stereoisomerer Oxime*, sowohl für sich, als auch gegen Säuren und Alkalien, hängt ab von dem elektrischen Verhalten der beiden Radikale, welche mit der Gruppe C=NH(OH) bezw. C=NO verbunden sind. Auf Grund bekannter Dissoziationskonstanten wird folgende Spannungsreihe aufgestellt: –COOH und Cl, aromatische Reste, z. B. C_6H_5, H, aliphatische Reste, z. B. CH_3 +. Die neue Betrachtungsweise wird an einer Reihe von Beispielen erläutert. *Fa.*

A. und P. Buisine. Untersuchungsmethode und Zusammensetzung der Acetonöle [2]). — Um die aus den Wollwaschwässern gewonnenen *Acetonöle* zu beurteilen, genügen die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, der Löslichkeit in Wasser und Natriumbisulfitlösung und der Menge des zwischen 70 und 90° destillierenden

[1]) Ber. 32, 291—297. — [2]) Compt. rend. 128, 561—564; J. Pharm. Chim. [6] 9, 375—377.

Anteils. Zunächst wird Acetonöl mit Kaliumcarbonat getrocknet. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts dienen Spindeln, welche 0,800 bis 0,900 anzeigen, bei genau ermittelter Temperatur. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0,830 und 0,835. Die Löslichkeit in Wasser wird durch Schütteln von 10 ccm Öl mit 40 ccm Wasser in einer graduierten Röhre festgestellt. Es sind 77 bis 82 Proz. in Wasser löslich. Die Löslichkeit in Natriumbisulfit wird festgestellt, indem 350 ccm Sulfitlösung von 30° Bé mit 100 ccm Öl geschüttelt werden und der ungelöst gebliebene Anteil bestimmt wird. Es bleiben meist 6 bis 9 Proz. ungelöst. Bei der Destillation des Öls im Würtzschen Kolben gehen zwischen 70 und 90° etwa 74 bis 80 Proz. über, welche größtenteils aus *Äthylmethylketon* bestehen. Von *Dimethylketon* kommen höchstens 5 Proz. vor. Ein aus Holzkalk gewonnenes Handelsacetonöl ergab: spez. Gew. 0,842 bei 15°, 44 Proz. in Wasser und 9 Proz. in Bisulfit nicht lösliche Bestandteile, 36 Proz., welche zwischen 70 und 90° übergingen. *L. H.*

A. und P. Buisine. Über die bei der trockenen Destillation des Holzes gewonnenen Acetonöle als Quelle für Methylpropylketone [1]). — In den durch Destillation von Holzkalk gewonnenen Acetonölen finden sich in großer Menge *Methylisopropylketon*, Siedep. 93,5°, und *Methylpropylketon*, Siedep. 102°. Die Ketone wurden mittels der Bisulfitverbindung abgeschieden und durch ihr Semicarbazon charakterisiert. *L. H.*

R. Duchemin. Über die Acetonöle [2]). — Verfasser hat verschiedene, durch Destillation des Holzes dargestellte Öle untersucht und gefunden, daß dieselben eine veränderliche Zusammensetzung haben. Dieselbe rührt her von der verschiedenen Zusammensetzung des Holzkalks und von den mehr oder weniger eingehenden Auswaschungen desselben. Die Öle sind nicht immer reich an Methylisopropylketon und Methylpropylketon. Sie können davon Spuren, andererseits bis zu 50 Proz. unter 90° siedende Anteile, d. h. im wesentlichen Methyläthylketon enthalten. *L. H.*

G. Denigès. Neue Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des Acetons in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol [3]). *L. H.*

Carl Oppenheimer. Über die quantitative Fällung von Quecksilberoxydsulfat [4]). — Verfasser hat die Versuche von Denigès [5]) wiederholt und ist zu abweichenden Resultaten gekommen.

[1]) Compt. rend. 128, 885—887. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 798—800. — [3]) Daselbst, S. 241—247; J. Pharm. Chim. [6] 9, 7—14; vergl. JB. f. 1898, S. 1273. — [4]) Ber. 32, 986—988. — [5]) Compt. rend. 126, 1868; 127, 963; vergl. JB. 1898, S. 1273.

Er fand, daß der Körper bei 110° selbst im Laufe mehrerer Tage keinen Gewichtsverlust erleidet, und daß man der vorhandenen Acetongemenge annähernd entsprechende Zahlen erhält, wenn man das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlags mit 0,052 statt mit 0,06 multipliziert. Die Fällung ist wahrscheinlich ein Gemenge und entspricht keiner bestimmten Formel. *L. H.*

Louis Henry. Beobachtungen über das Nitroaceton, $CH_3.CO.CH_2.NO_2$ [1]). — Bei der Oxydation des Nitroisopropylalkohols mit Chromsäuregemisch ist die Ausbeute an Nitroaceton wenig ergiebig. — Dampfdichte = 3,55. Siedep. = 152° bei 767 mm, unlöslich in Wasser. Die Verbindung reagiert 1. nach Art der Nitrokörper, a) mit Natriumäthylat unter Bildung eines weißen, der Formel $C_3H_4NO_3Na$ entsprechenden Derivates, b) gegen Piperidinomethylalkohol, $C_5H_{10}N.CH_2.OH$, mit welchem es ein kristallisiertes Produkt liefert. 2. Nach Art der Ketone mit Phenylhydrazin. Mit diesem vereinigt es sich sehr lebhaft. *L. H.*

Ad. Lucas. Über Nitroaceton [2]). — Aus Jodaceton und Silbernitrat läßt sich leicht reines *Nitroaceton*, $CH_3CO.CH_2.NO_2$, gewinnen, wenn man nur die späteren ätherischen Auszüge des Reaktionsproduktes verarbeitet. Aus Benzol erhält man es in Nadeln, aus Äther in Tafeln. Es schmilzt bei 49° und sublimiert bei 100°. Hydroxylamin und α-Benzylhydroxylamin gaben kein Oxim. Das *Hydrazon* ist ein Öl. *Amidoaceton*, $CH_3.CO.CH_2.NH_2$. — In einer Anmerkung zu dieser Abhandlung wendet sich A. Hantzsch gegen Henry mit der Erklärung, daß die *Salze der Nitroparaffine* einwandfrei als *Isonitrosalze*, $R.CH:NO.ONa$, erwiesen worden sind. *L. H.*

Gabriel Bertrand. Über einige Eigenschaften des Dioxyacetons in bezug auf den molekularen Aggregatzustand [3]). — *Dioxyaceton*, entstanden aus Glycerin durch das Sorbosebakterium, ist im kristallinischen Zustande in Alkohol, Äther und Aceton beinahe unlöslich bei gewöhnlicher Temperatur, in der Siedehitze dagegen lösen sich fast unbegrenzte Mengen der Substanz, ohne indessen beim Erkalten wieder auszukristallisieren. Das kristallinische Dioxyaceton bleibt im geschmolzenen Zustande wochenlang flüssig, ohne eine Spur von Kristallisation zu zeigen. Das geschmolzene amorphe Dioxyaceton ist in der Kälte in Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich. In festem, kristallinischem Zustande besitzt das Dioxyaceton ein doppeltes Molekül, durch Wärme geht dieses allmählich in

---

[1]) Ber. 32, 865—867. — [2]) Daselbst, S. 3179—3182. — [3]) Compt. rend. 129, 341—344, 422; vergl. JB. f. 1898, S. 1278.

den einfachen Molekularzustand über. Die einfachen Moleküle sind bestrebt, sich in die doppelten zurückzuverwandeln. Bei einer mittleren Temperatur von 10 bis 20° schwankt das Molekulargewicht des Dioxyacetons in 5proz. wässeriger Lösung zwischen 91 und 93. *L. H.*

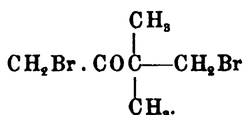
R. Duchemin. Trennung des Methyläthylketons vom Äthylalkohol [1]). — *Methyläthylketon* eignet sich nicht zur Denaturierung des Alkohols. Durch Zusatz von Kalkmilch und Chlorkalk zu 95proz. Alkohol, der mit Methyläthylketon denaturiert war, konnte durch Destillation des Filtrats reiner, gut schmeckender Alkohol gewonnen werden. Man könnte auch aus dem mit Acetonölen denaturierten Alkohol den Weinsäureäthylester darstellen, diesen reinigen und verseifen. *L. H.*

E. Carlinfanti. Studien über einige Derivate des Pinakolins [2]). — Verfasser studierte das Verhalten der bei der Oxydation von Pinakolin mit Permanganat erhaltenen *Ketonsäure*, $(CH_3)_3C.CO.COOH$, gegen Blausäure. Diese Ketonsäure existiert in keiner tautomeren Form. Es soll dadurch entschieden werden, ob das anormale Verhalten des Cyanhydrins des Pinakolins gegen verseifende Mittel der Wirkung der Gruppe $(CH_3)_3.C.$ zuzuschreiben ist, oder ob Pinakolin mit Blausäure in einer tautomeren Form $(CH_3)_3.C.CH\text{—}CH_2$ (mit O-Brücke zwischen CH und CH_2) reagiert. Es wurde zur Untersuchung der *Äthylester* der Ketonsäure, $(CH_3)_3C.CO.COOC_2H_5$, benutzt. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 67 bis 68°. *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{20}N_2O_2$, Nadeln vom Schmelzp. 42 bis 43°. Durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge des Äthylesters mit Cyankalium bei 0° wurde das betreffende *Cyanhydrinderivat*, $(CH_3)_3C.C(OH)CN.COOC_2H_5$, gewonnen. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 119 bis 121°. Bei der Verseifung mit Kalilauge entstand wieder die Ketonsäure, die durch ihr *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, vom Schmelzp. 156 bis 158°, nachgewiesen wurde. Es ist also das anormale Verhalten des Cyanhydrins bei der Verseifung der Wirkung der Gruppe $(CH_3)_3C.$ zuzuschreiben. *L. H.*

Iwan Kondakow. Über Dibrompinakolin [3]). — Bei Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf Pinakon entsteht Dibromtetramethyläthylen, Pinakolin und eine kristallisierende Substanz vom Schmelzp. 73,5 bis 74°. Sie hat die Zusammen-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 314—315. — [2]) Gazz. chim. ital. 29 I, 269—275. — [3]) Chemikerzeit. 1899, S. 311.

setzung $C_6H_{10}Br_2O$, hat ätzenden Geruch, ist löslich in organischen Solventien. Wahrscheinliche Struktur:

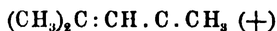


L. H.

C. Harries. Über einige Reaktionen der ungesättigten Ketone[1]). — *Dicarvelon* wurde zum zugehörigen Alkohol, Dicarvelol, reduziert und aus letzterem durch Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{30}$, *Dicarvelon* oder *Biscarven*, erhalten. Letzteres ist sehr empfindlich, nicht so reaktionsfähig wie die Mono- und Sesquiterpene und steht in naher Beziehung zu den Diterpenen, $C_{20}H_{32}$. — Bei aliphatischen Ketonen lagert sich Hydroxylamin an die doppelte Bindung. Die cyklischen Ketone verhalten sich abweichend, wenn die doppelte Bindung sich im Kern in α, β-Stellung zur Carbonylgruppe befindet. Es bilden sich dann Oxaminooxime. Steht indessen die doppelte Bindung in der Seitenkette in α, β-Stellung zum Carbonyl, so reagieren die cyklischen Ketone wie die Verbindungen der aliphatischen Reihe, indem sie nur 1 Mol. Hydroxylamin an die doppelte Bindung anlagern. Oxaminooxime und Hydroxylamine der zweiten Kategorie unterscheiden sich dadurch voneinander, daß erstere beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure 1 Mol. Hydroxylamin abspalten und in die Oxime der zugehörigen, ungesättigten Ketone übergehen, letztere hierbei unverändert bleiben. Bei der Oxydation geben die tertiären Hydroxylamine wahre Nitrosokörper, welche ihre Lösungen sehr charakteristisch färben, die sekundären dagegen farblose Oxime.

L. H.

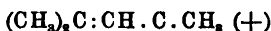
C. Harries und R. Gley. Über die stereoisomeren Mesityloxime[2]). — Das *Mesityloxim* tritt in zwei isomeren Formen auf, dem öligen, labilen oder α-Oxim und dem festen, stabilen oder β-Oxim. Durch Erhitzen des Chlorhydrats oder wiederholte Destillation im Vakuum geht die α- in die β-Form über, umgekehrt erhält man die β- aus der α-Form durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge. Formuliert man die Mesityloxime nach Hantzsch, so kommt der alkalistabilen Form die Konfiguration:

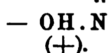




[1]) Ber. 32, 1315—1320. — [2]) Daselbst, S. 1330—1338; vergl. JB. f. 1898, S. 1284 ff.

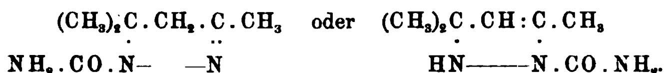
der säurestabilen die folgende zu:





Versuche, die Oxime nach Beckmann umzulagern, gelangen nicht. Beim Kochen mit konzentriertem Alkali entstehen aus dem α-Oxim Aceton und Acetoxim. *Derivate:* Die *Natriumsalze* sind hygroskopisch und zersetzen sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen: *Bromhydrate*, $C_6H_{12}NO.HBr$. Die α-Verbindung schmilzt bei 114°, β-Verbindung bei 129°. *Acetylverbindungen*, $C_8H_{13}NO_2$. α-Verbindung wird bei 75°, β-Verbindung sehr leicht verseift. *Benzoylverbindungen*, $C_{13}H_{15}NO_2$, schmelzen bei 44 bis 45°. *Phenylcarbonimidderivate*, $C_{13}H_{16}N_2O_2$, schmelzen bei 82 bis 83°. *Benzyläther*, $C_{13}H_{17}NO$. Stark lichtbrechende Öle, welche bei 129, bezw. 130 bis 131° (10 mm) sieden. *Mesitylnitrimin*, $C_6H_{10}N_2O_2$. Blaue Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156°. Die salzsaure Lösung scheidet eine *Verbindung* $C_6H_{10}N_2Cl_2O$ ab, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 48°. Es scheint ein cyklisches Produkt zu sein. *L. H.*

C. Harries und F. Kaiser. Zur Kenntnis des Verhaltens des Mesityloxyds gegen Semicarbazid [1]). Das *Semicarbazon des Mesityloxyds* schmilzt bei 156°. Bei der Destillation geht es in einen isomeren Körper vom Schmelzp. 129° über. Es scheint keine Stereoisomerie, sondern Strukturisomerie vorzuliegen. Der Körper vom Schmelzp. 156° ist das wahre Semicarbazon, während der vom Schmelzp. 129° eine Base ist, welche wahrscheinlich ringförmige Konstitution besitzt, wie in folgenden Formeln angedeutet wird:



Mit einer wässerigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat gibt Mesityloxyd ein basisch riechendes Produkt vom Schmelzp. 130 bis 131°, welches identisch ist mit dem durch Destillation des Semicarbazons gewonnenen Körper. Die Base liefert ein *Pikrat* vom Schmelzp. 136 bis 137°. Das Semicarbazon schmilzt bei 162 bis 164° unter Zersetzung. *L. H.*

C. Harries. Über das Verhalten von Mesityloxyd gegen Natriumbisulfit [2]). — Sorgfältig gereinigtes *Mesityloxyd* wird beim energischen Schütteln mit überschüssigem, 40 proz. wässerigem Natriumbisulfit bis zu 60 Proz. innerhalb 24 Stunden absorbiert.

---

[1]) Ber. 32, 1338—1339. — [2]) Daselbst, 1326—1330.

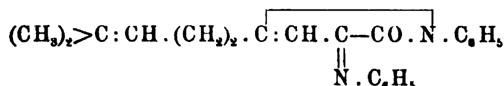
Bei weiterem Schütteln blieb selbst nach acht Tagen ein Teil ungelöst. Der nicht gelöste Anteil siedet bei 127 bis 130°, das spez. Gew. ist 0,8568. Die Analyse ergibt, daß er reines Mesityloxyd ist. Der gelöste Anteil wurde im Vakuum bei 40° eingedampft. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes scheidet absoluter Äther die Pinnersche *Sulfonsäureverbindung* vom Schmelzp. 95° aus. Über Schwefelsäure verliert das sulfonsaure Salz 1 Mol. Wasser und geht in die *wasserfreie Verbindung*, Schmelzp. 158 bis 160°, über. Aus der Mutterlauge wurde ein bei 158 bis 160° *schmelzendes Salz* erhalten, wahrscheinlich die Verbindung von Mesityloxyd mit 2 Mol. Bisulfit. — Das sulfonsaure Salz gibt bei Einwirkung von Natriumhydroxyd und bei der trockenen Destillation Mesityloxyd. Dieses siedet bei 127 bis 130° und hat ein spez. Gew. von 0,85618 bei 18°. Das im Vakuum überdestillierte Öl ist stark lichtbrechend, von honigartigem Geruch. *L. H.*

Adolf Franke und Leopold Kohn. Über Isobutylidenaceton[1]. — Die Kondensation zwischen Fettaldehyd und Aceton verläuft in folgendem Sinne: $R.CHO + CH_3.CO.CH_3 = H_2O + R.CH:CH.COCH_3$, unter Reaktion des Aldehydsauerstoffs. — *Isobutylidenaceton*, $(CH_3)_2CH.CH:CH.CO.CH_3$, entsteht durch Kondensation äquimolekularer Mengen Isobutyraldehyd und Aceton mittels 10proz. Natronlauge. Farblose, stark riechende Flüssigkeit vom Siedep. 157° bei 750 mm, gibt nicht genau die berechneten Analysenwerte. *Dibromisobutylidenaceton*, $C_7H_{12}Br_2O$. Dunkle, zähe Flüssigkeit, welche durch Brom und verdünnte Kalilauge in *α,β-Isohexensäure*, $(CH_3)_2.CH.CH:CH.COOH$, übergeführt wird. Bei der Oxydation mit kalter 10proz. Permanganatlösung bildet sich aus dem zunächst entstehenden Glycol der Diketoalkohol, der bei weiterer Oxydation in Essigsäure und *Isobutyrylameisensäure*, $(CH_3)_2CH.CO.COOH$, übergeht. Schließlich entsteht Isobuttersäure. — *Oxim des Isobutylidenacetons*, $C_7H_{12}:NOH$. Farblose, wasserhelle Flüssigkeit, Siedep. 103° (15 mm). Mit Acetanhydrid entsteht eine *Acetylverbindung*, $C_7H_{12}NOCOCH_3$. Wasserhelle Flüssigkeit, Siedep. 132°. Energischer mit Essigsäureanhydrid behandelt, gibt das Oxim, bezw. das Acetylderivat einen gut kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 84°. Derselbe ist entweder ein alkyliertes Acetamid oder ein methyliertes Isohexensäureamid. — *Isobutyrolaceton*, $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_2.CO.CH_3$, entsteht, wenn äquimolekulare Mengen reinen Isobutyraldehyds

[1]) Wien. Akad. Ber. **108**, 585—611; Monatsh. Chem. **20**, 876—902.

und Aceton nach mehrtägigem Stehen über gesättigter Pottaschelösung nach und nach mit 10 ccm 10 proz. Natronlauge versetzt werden. Ölige, zähe Flüssigkeit von Siedep. 90° (16 mm). *Oxim*, gelbes Öl, Siedep. 126 bis 129° (16 mm). *Phenylhydrazon*, rotbraunes Öl. *L. H.*

Georges Léser. Derivate des natürlichen Methylheptenons [1]). *Methylhexenonpyruvinsäure*, erhalten durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das Natriumsalz, bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 49 bis 50°. Das *Natriumsalz* entsteht aus 2 Mol. Natriumäthylat, 1 Mol. Methylheptenon und 1 Mol. Oxaläther. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{13}O_4Ag$, bildet weiße Nadeln. Aus der Verbindung der Pyruvinsäure mit 2 Mol. Anilin entsteht in der Kälte in ätherischer Lösung wahrscheinlich das Anilinsalz. Beim Absaugen verliert es Wasser und es bildet sich das *Anilinsalz des Methylhexenonpyruvinsäurephenylimids*, Schmelzp. 82°. Unter Verlust von 2 Mol. Wasser entsteht die *Verbindung*



Schmelzp. 152°. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen der methylalkoholischen Lösung des oben genannten Anilinsalzes und beim Erhitzen von Methylhexenonpyruvinsäure mit Anilin auf 100 oder 180°. Ein intermediäres Produkt, $C_{22}H_{24}N_2O_2$, konnte nicht isoliert werden. *Methyloctenonal* bildet sich beim Erhitzen von Methylhexenonpyruvinsäure auf 90 bis 100°. Der Ketonaldehyd wurde durch Kondensation von Methylheptenon mit Äthylformiat unter Mitwirkung von Natriumäthylat erhalten. Dieser erste β-Ketonaldehyd bildet farblose, citronellalartig riechende Prismen vom Schmelzp. 73°. Mit Kupferacetat ensteht das *Kupfersalz*, $(C_9H_{13}O_2)_2Cu$. *L. H.*

Georges Léser. Cyklische Isomerisation des Methyloctandienonols [2]). — Das Kondensationsprodukt von Methylheptenon mit Äthylformiat (siehe vorstehendes Referat) kann als Methyloctenonol, oder als der ungesättigte Ketoalkohol, *Methyloctandienonol* betrachtet werden. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein *Monoacetat*, $C_{11}H_{16}O_3$, Siedep. 138° (13 mm). Methyloctandienonol bildet mit 80 proz. Schwefelsäure ein isomeres Produkt des *Oxy-2,8-methyl-2-octen-7-on-6*, $(CH_3)_2.C.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH:CH$, (with O bridging C and CH)

[1]) Compt. rend. 128, 108—110; Bull. soc. chim. [3] 21, 515. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 969—973.

Siedep. 225 bis 227°, gibt nicht mehr die Eisenchloridreaktion. *Oxyketonoxim*, $C_9H_{15}NO_2$. Farblose Nadeln, Schmelzp. 90 bis 91°. Siedep. 150 bis 151° (18 mm). — *Acetat des Oxyketonoxims*, $C_9H_{14}N.O_2(CH_3CO)$. Siedep. 158 bis 160° (18 mm). Bei der Oxydation des Oxyketons mit Permanganat wird das Anhydrid der Oxyisocapronsäure, Schmelzp. 206°, erhalten. *L. H.*

G. Léser. Über das Methyloctenonal[1]). — Der β-Ketonaldehyd (s. das Referat auf der vorhergehenden Seite) kann im Vakuum unverändert destilliert werden, siedet bei 205 bis 210° und erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Bei einigen Reaktionen tritt die Verbindung in der normalen Form $(CH_3)_2>C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CHO$, bei anderen in der tautomeren Form $(CH_3)_2>C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH{=}CH.OH$ auf. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin entsteht ein *Isooxazol*,

$$(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle \overset{\|}{C}H\text{——}\overset{\|}{C}H,}{C\text{—}O\text{—}N}$$

Siedep. 113 bis 114° (16 mm). Bei Einwirkung von Natriumäthylat entsteht das *Nitril*, $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CN$. Geruchlose Flüssigkeit vom Siedep. 140 bis 141° (18 mm). Beim Behandeln mit Kalilauge spaltet es sich in Essigsäure und *Methylhexensäureamid*, $C_7H_{13}ON$. Kristalle vom Schmelzp. 85 bis 86°; bei längerer Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und es entsteht *Methylhexensäure*, Siedep. 216 bis 218°. Aus dem Nitril (s. oben) entsteht mit alkoholischem Kali: Ammoniak, Ameisensäure und *Methylnonensäure*, Siedep. 203 bis 205°. — *Methyloctenonal* bildet mit Anilin ein *Anilid*, Siedep. 210 bis 213°, welches mit konzentrierter Schwefelsäure eine kristallisierende Base liefert. Methylanilin bildet mit Methyloctenonal ebenfalls ein *Anilid*, $C_{16}H_{21}NO$, Siedep. 214 bis 217°. *L. H.*

W. Miller und A. Tschitschkin. Über das Azelon[2]). — *Azelon* entsteht bei der trocknen Destillation von Azelaïnsäure und der gleichen Menge Natronkalk. Das Rohprodukt ist sehr unrein. Es enthält viel niedere Ketone. Die Reinigung gelingt durch das Oxim. Die Fraktionen kondensieren sich mit Natriumbisulfit. Die zwischen 180 und 200° übergehenden Anteile geben bei der Elementaranalyse dem Azelon entsprechende Zahlen. Erst die Fraktionen über 200° geben bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Korksäure. In den niedriger siedenden Produkten

---

[1]) Compt. rend. **128**, 371—373. — [2]) Ann. Chem. **307**, 375—383; vergl. JB. f. 1898, S. 1288, wo das Keton als Azelaon bezeichnet wird.

wurde kein aromatischer Kohlenwasserstoff gefunden. Die gasförmigen Anteile bilden beim Einleiten in Brom *Erythrenbromid*, $C_4H_6Br_4$, neben Äthylen und Propylenbromid. *L. H.*

H. Carette. Über das Methylnonylketon[1]). — *Methylnonylketon* ist die durch fraktionierte Destillation der Rautenessenz gewonnene Verbindung. Sie kann auch durch trockene Destillation von Calciumcapronat mit -acetat gewonnen werden. Zur Reinigung des Ketons benutzte Verfasser Ammoniumbisulfit. Der Siedepunkt liegt bei 226° (766 mm), *Methylnonylketoxim* schmilzt bei 46°. *L. H.*

G. Ponzio und A. de Gaspari. Umwandlung der Ketone in α-Diketone. IV. Aliphatische Ketone, $CH_3CH_2COCH_2R$[2]). — *Äthylpentadecylketon*, $CH_3CH_2CO(CH_2)_{14}.CH_3$, und *Äthylheptadecylketon* liefern mit Salpetersäure nur je ein α-Diketon. Es bilden sich die entsprechenden Isonitrosoketone, indem nur die Methylengruppe des Äthylradikals angegriffen wird. *Äthylpentadecylketon* vom Schmelzp. 53 bis 54° gibt mit Salzsäure und Isoamylnitrit das *Isonitrosoäthylpentadecylketon*, $CH_3C(NOH).CO(CH_2)_{14}.CH_3$. Feine Nadeln vom Schmelzp. 79 bis 80°. Es löst sich in Kali- und Natronlauge nur in der Wärme und scheidet sich in der Kälte wieder aus. Mit Hydroxylamin entsteht das *Acetylpalmityldioxim*, $CH_3.[C(NOH)]_2(CH_2)_{14}.CH_3$. Mit Salpetersäure entsteht neben Dinitroäthan und Palmitinsäure ein Isonitrosoketon vom Schmelzp. 79 bis 80°. *Äthylheptadecylketon.* Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 60 bis 61°. *Äthylheptadecylketoxim*, $CH_3CH_2C(NOH)(CH_2)_{16}CH_3$. Nadeln vom Schmelzp. 55,5 bis 56,5°. Mit salpetriger Säure entsteht *Isonitrosoäthylheptadecylketon.* Seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 80 bis 81°. Hydroxylamin liefert damit *Acetylstearyldioxim*, $CH_3[C(NOH)]_2.(CH_2)_{16}.CH_3$. Dünne Nadeln, Schmelzp. 120 bis 121°. Salpetrige Säure gibt *Isonitrosoäthylheptadecylketon*, Schmelzp. 80 bis 81°. *L. H.*

G. Ponzio. Über ein Ketopseudonitrol[3]). — Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Isonitrosoketone erfolgt die Umwandlung derselben in Acidyldinitrokohlenwasserstoffe. Dabei ist die intermediäre Bildung von Ketopseudonitrolen anzunehmen. *Amylketopseudonitrol*, $C_5H_8N_2O_4$, konnte isoliert werden wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther. Die weißen Prismen schmelzen bei 64°. Es entsteht aus Isonitrosomethylpropylketon in Äther

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 255—257. — [2]) Gazz. chim. ital. 29, I, 471—476; vergl. JB. f. 1898, S. 1300. — [3]) J. pr. Chem. [2] 59, 493—495; Gazz. chim. ital. 29, I, 358—362.

durch Stickstofftetroxyd bei —18°. Die blaue Lösung enthält Acetylpropionyl und Dinitropropan. Beim Erhitzen zerfällt es in Acetylpropionyl und Acetyldinitropropan. Kalilauge spaltet zu Essigsäure und *Propylnitrolsäure*. *L. H.*

G. Urbain und A. Debierne. Über einige Acetylacetonate [1]. — *Acetylacetonate* entstehen durch direkte Einwirkung von Acetylaceton auf wässerige Suspensionen der Hydrate oder Carbonate oder durch doppelte Umsetzung eines Alkaliacetonates mit der Lösung eines neutralen Salzes. Einige entstehen durch Einwirkung des Acetylacetons auf Acetate oder wasserfreie Chloride, z. B. beim Aluminium. Das Aceton wirkt hier wie eine starke Säure. Gewisse Oxyde, wie die Sesquioxyde von Mangan und Kobalt, liefern mit Acetylaceton beständige und prächtig kristallisierende Verbindungen. Ihre Zusammensetzung entspricht der allgemeinen Formel $M[CH(COCH_3)_2]_3$. *Ferriacetylacetonat.* Rote Kristalle, Schmelzp. 184°. *Manganiacetylacetonat.* Schwarze Kristalle. Schmelzp. 172°. *Kobaltiacetylacetonat.* Schwarze Kristalle. Schmelzp. 240°. *Chromiacetylacetonat.* Rotviolette Kristalle. Schmelzp. 214°. *Aluminiumacetylacetonat* entsteht durch Einwirkung von Acetylacetonat auf wasserfreies Chloraluminium. *L. H.*

Friedrich Gach. Zur Kenntnis des Acetylacetons [2]. — *Nickelacetylaceton.* Hellgrüne Kristalle vom Schmelzp. 228°, Siedep. 220 bis 235° (11 mm). *Kobaltiacetylaceton*, Schmelzp. 241°. *Kobaltoacetylaceton*, bildet rosenrote Nadeln. *Chromoacetylaceton*, Schmelzp. 216°. Mit Manganohydroxyd entsteht ein dunkelgefärbtes Salz, Schmelzp. 130°, und ein hellgefärbtes Doppelsalz, Schmelzp. 60°. *Zinkacetylaceton*, lange, weiße Nadeln vom Schmelzp. 124°. *Molybdänacetylaceton* sublimiert über 90°. *Quecksilberacetylaceton*, $Hg(OH).C_4H_7O_2$, weißes Pulver, zersetzt sich bei 105 bis 110°; mit Wasser im Rohr erhitzt entstehen Kristalle vom Schmelzp. 192 bis 194°. Die Dampfdichtebestimmungen der Verbindungen ergeben, daß dieselben sämtlich monomolekular sind und den Formeln $M''R_2$, $M'''R_2$ entsprechen. *L. H.*

Georges Léser. Cyklische Isomerisation von Acetylmethylheptenon [3]. — 100 g Acetylmethylheptenon, in 600 g 70 proz. Schwefelsäure gelöst, nach zwei Stunden mit Wasser versetzt und das ätherische Extrakt fraktioniert, geben das isomere *Acetyl-gem.-dimethylcyklohexanon*, $CH_3.COCH{<}\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\CH_2-\text{---}CO\end{matrix}{>}CH_2$. Unan-

[1]) Compt. rend. 129, 302—305. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, 768—783. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 546—549.

genehm riechendes Öl, vom Siedep. 110 bis 111°. Das *Semicarbazon* schmilzt bei 168°. Kalilauge spaltet das Diketon in Essigsäure und *gem.-Dimethylcyklohexanon*, Siedep. 173 bis 174°. Das Diketon gibt mit alkoholischer Kalilauge die *Ketonsäure*, $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.(CH_2)_3.COOH$, Siedep. 190 bis 191°. Das *Oxim* schmilzt bei 101 bis 101,5°, das *Semicarbazon* bei 161°. Ein Gemisch von Brom, Eis, Wasser und Natronlauge oxydiert die Ketonsäure zur *normalen gem.-Dimethylpimelinsäure*, $C_9H_{16}O_4$, lange Prismen, Schmelzp. 104°. Destilliert man die Säure mit Natronkalk, so entsteht dasselbe Keton wie bei Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf das Diketon. *L. H.*

Sulfone. — Theodor Posner. Zur Kenntnis der Disulfone. I. Über stickstoffhaltige Derivate des Sulfonals [1]). — Phtalimidoacetonmercaptol kann man durch Oxydation in Phtalimidosulfonal überführen. Dieses läßt sich durch Erhitzen mit Salzsäure glatt in Phtalsäure und Amidosulfonal spalten. Aus dem Isonitrosoaceton konnte Isonitrososulfonal dargestellt werden. Die Versuche, dieses zu Amidosulfonal zu reduzieren, mißlangen. Aus dem freien Isonitrosoaceton wird dabei normales Isonitrososulfonal erhalten. Bei Verwendung von Methyl- und Äthylisonitrosoaceton entstehen Verbindungen mit drei Äthylsulfongruppen. Dabei haben zwei Gruppen den Ketonsauerstoff ersetzt, eine hat sich an die doppelte Bindung der Isonitrosogruppe angelagert. Die Oxydationsprodukte hätten demnach folgende Formel: $RO.NH.CH(SO_2.C_2H_5).C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$. Das Oxim der Lävulinsäure, bei welchem in der Nähe der Isonitrosogruppe eine dem Carbonyl des Isonitrosoacetons entsprechende negative Gruppe vorhanden ist, verbindet sich unter Mitwirkung von trockenem Chlorwasserstoff ebenfalls mit Äthylmercaptan. Ein Oxydationsprodukt konnte nicht isoliert werden. Da die Anlagerung bei den Alkylisonitrosoacetonen stattfindet, nicht aber bei dem Isonitrosoaceton selbst, so muß man wohl für dasselbe Tautomerie annehmen. Die Darstellung des *Diamidosulfonals* aus dem Diphtalimidoaceton ist unbequem. Letzteres entsteht durch Oxydation von Oxytrimethylendiphtalimid und ist ein wahres Acetonderivat. Hörmann [2]) hat durch Oxydation des s-Dichlorhydrins eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dichloracetons erhalten. Diese Verbindung liefert jedoch mit Phtalimidkalium nicht das wahre Diphtalimidoaceton, sondern eine isomere Verbindung, *Pseudodiphtalimidoaceton*. Die Verbindung ist demnach nicht Dichloraceton und wird des-

[1]) Ber. 32, 1239—1251. — [2]) Ber. 13, 1707; JB. f. 1880, S. 716.

wegen als *Pseudodichloraceton* bezeichnet. — *Experimentelles*: Wenn man Acetonylphtalimid in Essigsäure löst, mit 2 Mol. Äthylmercaptan versetzt und trockene Salzsäure einleitet, so entstehen weiße Kristalle von *Phtalimidoacetonäthylmercaptol*, $CH_3 . C(SC_2H_5)_2 . CH_2 . N<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. Fügt man zu der Eisessiglösung Kaliumpermanganat und leitet Schwefeldioxyd ein, so scheiden sich silberglänzende Schüppchen aus, *Phtalimidoacetondiäthyldisulfon* (Phtalimidosulfonal), Schmelzp. 175 bis 177°. Dieses gibt mit Kalilauge ein gelbes Öl, ein Kaliumsalz, aus welchem durch Ansäuern eine Säure, *Acetonylphtalaminsäurediäthyldisulfon*, ausfällt, welche durch Kochen mit Salzsäure Phtalsäure gibt. Die abfiltrierte Flüssigkeit enthält *Amidosulfonalchlorhydrat*, $CH_3C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_2 . NH_2 . HCl$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 190 bis 191°. Beim Erhitzen von Phtalimidosulfonal mit der fünffachen Menge starker Salzsäure im Rohr auf 170° erhält man die Base durch Zugabe von Kalilauge zu der von der Phtalsäure abfiltrierten Flüssigkeit. *Amidosulfonal* kristallisiert in säulenförmigen Kristallen von monoklinem Habitus und schmilzt bei 94 bis 96°. Das *Chloroplatinat* schmilzt bei 225°. Das *Pikrat* ist wenig, Sulfat, Nitrat, Oxalat sind leicht löslich im Wasser. Behandelt man das Chlorhydrat in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, so erhält man ein fast farbloses Öl vom Schmelzp. 71 bis 75°. Es konnte nicht entschieden werden, ob das erwartete *Oxysulfonal* vorliegt. 20 g Isonitrosoaceton, 30 g Äthylmercaptan in 50 ccm Äther gelöst und mit Salzsäuregas versetzt geben ein gelbes Öl, wahrscheinlich *Nitrosoacetonäthylmercaptol*, $ON . CH_2 . C(SC_2H_5)_2 . CH_3$. Oxydiert man dieses Öl in Chloroformlösung mit Kaliumpermanganat, so entsteht *Nitrosoacetondiäthylsulfon (Nitrososulfonal)*, $NO . CH_2 . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_3$. Rhombische Kristalle von vollkommener Spaltbarkeit, welche bei 104 bis 105° schmelzen. *Trithioäthylmethylisonitrosoaceton (Methoxylamido-α-β-β-trithioäthylpropan)*, $CH_3O . NH . CH(SC_2H_5) . C(SC_2H_5)_2 . CH_3$, wurde als gelbes Öl aus Methylisonitrosoaceton und Mercaptan erhalten. Bei der Oxydation entsteht *Methylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon (Methoxylamidopropan-α-β-β-triäthyltrisulfon)*, $CH_3O . NH . CH(SO_2C_2H_5) . C(SO_2C_2H_5)_2 . CH_3$. Farblose Tafeln vom Schmelzp. 72°. *Trithioäthyläthylisonitrosoaceton (Äthoxylamido-α-β-β-trithioäthylpropan)* bildet ein rotgelbes Öl. Bei der Oxydation entsteht *Äthylisonitrosoacetontriäthyltrisulfon*. Rhombische Kristalle vom Schmelzp. 76°. *Nitrosoacetessigester* kondensiert sich in gleicher Weise mit Mercaptan wie die Nitrosoacetone. Beim Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten Eisessiglösung von Diphtal-

imidoaceton mit Mercaptan im Rohr entsteht *Diphtalimidoacetonäthylmercaptol* vom Schmelzp. 176 bis 177°. Bei der Oxydation entsteht *Diphtalimidosulfonal*. *L. H.*

Theodor Posner und Johannes Fahrenhorst. Zur Kenntnis der Disulfone. II. Das Amidosulfonal und Derivate, sowie Homologe desselben [1]). — Im Amidosulfonal sind trotz der Gegenwart der beiden elektronegativen Sulfongruppen die Eigenschaften einer primären Aminbase völlig erhalten. Bei Anwendung von Aceton und aliphatischen Mercaptanen ist die früher [2]) angegebene Methode einer allgemeinen Anwendung zur Darstellung höherer Amidodisulfone fähig. Bei Anwendung höherer Ketone wurden nur negative Resultate erhalten. Ein direkter Austausch zwischen Chlor und Amidogruppe war bei den höheren Chlorketodisulfonen ebensowenig möglich, wie bei dem einfachsten Chlorsulfonal Authenrieths. Bei Anwendung aromatischer Mercaptane entstehen die Phtalimidosulfonale stets glatt, doch bei der Spaltung entsteht entweder kein oder nur wenig Amidosulfonal. *Experimentelles. 1. Derivate des Amidosulfonals. β-Diäthylsulfonpropylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$, aus Amidosulfonalchlorhydrat und Kaliumcyanat. Weiße Tafeln, Schmelzp. 224 bis 225°. *β-Diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, aus Amidosulfonalchlorhydrat und Rhodankalium. Tafelförmige Kristalle, Schmelzp. 201°. *Di-β-diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, aus Amidosulfonchlorhydrat, alkoholischem Kali und Schwefelkohlenstoff. Rhombische Tafeln, Schmelzp. 159 bis 161°. *Phenyl-β-diäthylsulfonpropylthioharnstoff*, aus Amidosulfonchlorhydrat, alkoholischem Kali und Phenylsenföl. Nadeln vom Schmelzp. 173 bis 174°. *Benzoylamidosulfonal*, Tafeln vom Schmelzp. 98 bis 100°. — 2. *Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Äthylmercaptan und höheren Ketonen.* Salzsäure in ein Gemisch von Methyl-α-chloräthylketon und Äthylmercaptan eingeleitet, gibt *Methyl-α-chloräthylketonäthylmercaptol*, $CH_3.CHCl.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, ein farbloses Öl. Mit Permanganat und Schwefelsäure liefert es *Methyl-α-chloräthylketondiäthylsulfon*, Nadeln vom Schmelzp. 70 bis 71°. Aus Chlordiäthylketon entstehen analog: *Chlordiäthylketonäthylmercaptol*, $CH_3.CHCl.C(SC_2H_5)_2.CH_2.CH_3$, ein farbloses Öl, und *Chlordiäthylketondiäthylsulfon*, Kristalle vom Schmelzp. 47 bis 49°. Brom-, Amido- und Phtalimidoacetophenon konnten nicht mit Mercaptan kondensiert werden. — 3. *Versuche zur Darstellung von Amidosulfonalen aus Aceton und höheren Mercaptanen. Phtalimidoacetonamylmercaptol*,

[1]) Ber. 32, 2749—2769. — [2]) Ber. 32, 1239; vergl. das vorangeh. Referat.

$C_6H_4(CO_2)_2.N.CH_2.CS(C_5H_{11})_2.CH_3$, aus Acetonylphtalimid in Essigsäure, Amylmercaptan und Salzsäure. Nadeln vom Schmelzp. 43 bis 44°. Bei der Oxydation mit Permanganat in Eisessig entsteht *Phtalimidoacetondiamylsulfon*, Nadeln vom Schmelzp. 135°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht *Diamylsulfonacetonphtalaminsäure*, $HOOC.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2.CH_3$, Schmelzp. 65 bis 70°. Kaliumsalz, $C_{21}H_{32}O_7NS_2K$. Ammonium-, Baryum-, Calcium-, Blei-, Silbersalz. Beim Kochen mit Salzsäure wird die Säure gespalten in Phtalsäure und *Amidoacetondiamylsulfon*, $NH_2.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2.CH_3$. Die freie Base bildet feine Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 106°. Chlorhydrat, $C_{13}H_{30}O_4NS_2Cl_4$. Feine Nadeln vom Schmelzp. 85 bis 88°. Chloroplatinat, $C_{26}H_{60}O_8S_4N_2PtCl_6$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 219 bis 220°. *β-Diamylsulfonpropylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CH_2.C(SO_2C_5H_{11})_2.CH_3$. Nadeln vom Schmelzp. 215 bis 216°. *β-Diamylsulfonpropylthioharnstoff*, Nadeln vom Schmelzp. 148 bis 149°. *Di-β-diamylsulfonpropylthioharnstoff*, Kristalle vom Schmelzp. 125 bis 126°. *Phenyl-β-diamylsulfonpropylthioharnstoff*, Nadeln vom Schmelzp. 154°. — *Phtalimidoacetonbenzylmercaptol*, $C_6H_4(CO_2)_2.N.CH_2.C(SCH_2.C_6H_5)_2.CH_3$, aus Acetonylphtalimid in Eisessig, Benzylmercaptan und Salzsäure. Derbe Kristalle vom Schmelzp. 137 bis 138°. Bei der Oxydation mit Permanganat in Eisessig entsteht *Phtalimidoacetondibenzylsulfon*. Nadeln vom Schmelzp. 244 bis 245°. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der *β-Benzylsulfonallylphtalaminsäure*, $COOH.C_6H_4.CO.NH.CH:C(SO_2CH_2C_6H_5).CH_3$. Weiße Nadeln, Schmelzp. 193 bis 194°. Kocht man die Säure mit Salzsäure, so entsteht *β-Benzylallylamin*, $NH_2.CH:C(CH_2.C_6H_5).CH_3$. Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 85°. Chlorhydrat bildet glänzende Nadeln vom Schmelzp. 195 bis 200°. Chloroplatinat. — *Phtalimidoacetonphenylmercaptol*, $C_6H_4(CO_2).N.CH_2.C(SC_6H_5)_2.CH_3$. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 164 bis 165°. Mit Permanganat entsteht das *Diphenylsulfon*. Nadeln vom Schmelzp. 237 bis 238°. Bei der Spaltung mit Salzsäure erhält man *Amidoacetondiphenylsulfon*, $NH_2.CH_2.C(SO_2C_6H_5)_2.CH_3$. Chloroplatinat schmilzt bei 135°. Das Hauptprodukt der Spaltung ist *Äthylidendiphenylsulfon*, $CH_3.CH(SO_2C_6H_5)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 101°, entsteht auch beim Kochen von Phtalimidoacetondiphenylsulfonsäure mit Kalilauge. *L. H.*

C. Kippenberger. Die gerichtliche Chemie des Sulfonals [1]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre [2]) berichtet. *L. H.*

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 75—91. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1304.

Kohlenhydrate. Pentosen und Hexosen.

E. Hédon und J. Arrous. Über die Beziehungen zwischen der diuretischen Wirkung und den osmotischen Eigenschaften der Zucker [1]). — Unter diuretischem Koeffizienten D verstehen die Verfasser den Quotienten aus dem Volumen des nach intravenöser Injektion von Zuckerlösung ausgeschiedenen Harnes durch das Volumen der eingespritzten Zuckerlösung. Dieser Koeffizient ist innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der Menge des injizierten Zuckers und hängt nur von der Natur des Zuckers und von der Konzentration der eingespritzten Lösung ab. So ist z. B. für 10 proz. Glucoselösung $D = 1$, für 25 proz. $D = 2{,}8$ und für 50 proz. $D = 4{,}8$. In gleich starker 25 proz. Lösung haben die Koeffizienten für folgende Zuckerarten und verwandte Verbindungen die beigefügten Werte: Erythrit 4, Arabinose 3,4, Glucose 2,8, Lävulose und Galactose 2,4, Milchzucker und Maltose 2,2, Rohrzucker 2,0, Raffinose 0,9 und Dextrin fast 0. Wie ersichtlich, *wächst die diuretische Wirkung der Zuckerarten mit ihrem osmotischen Druck und nimmt ab mit steigendem Molekulargewicht.* Daß Zuckerarten von gleichem Molekulargewicht nicht immer genau gleiche diuretische Koeffizienten haben, erklärt sich wohl durch den verschieden starken Verbrauch derselben im Organismus während der Zeitdauer der Diurese. Deshalb stimmen auch bei der Injektion von äquimolekularen Lösungen die Koeffizienten höchstens annähernd, doch nicht genau überein. Die Giftigkeit der Zucker scheint ebenfalls in indirektem Verhältnis zu ihrem Molekulargewicht zu stehen. Von der Arabinose und dem Erythrit wirken 5 g auf 1 kg Tiergewicht tödlich, von der Glucose sind 20 bis 25 g und vom Rohrzucker 30 bis 35 g nötig. *O. H.*

A. Gawalowski. Die technisch und pharmazeutisch wichtigsten Versüßungsmittel [2]). — Verfasser stellt die Eigenschaften von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Milchzucker, Galactose, Maltose, Glycyrrhizin-Ammonium, Glycerin und Saccharin zusammen. Insbesondere wird das Verhalten dieser Stoffe gegen alkalische Kupferlösung, neutrale Ammoniummolybdatlösung, Böttgers Reagens, α-Naphtolreagens, sowie gegen eine Mischung von Sesamöl und Salzsäure angegeben, bezw. neu untersucht. *O. H.*

Otto Ruff und Gerhard Ollendorff. Verfahren zur Reindarstellung und Trennung von Zuckern [3]). — Zur Abscheidung

---

[1]) Compt. rend. **129**, 778—781. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 20—30. — [3]) Ber. **32**, 3234—3237.

und Reingewinnung von Zuckern kann man sich der Hydrazone oder der Oxime bedienen. Die ersteren werden nach E. Fischer [1]) mit Salzsäure oder nach Herzfeld [2]) mit Benzaldehyd, die letzteren nach Piloty mit Brom zerlegt. Die Verfasser finden, daß das *Benzylphenylhydrazin* sich zur Abscheidung der Zucker besser eignet [3]) als das Phenylhydrazin selbst. Bei der Darstellung des Benzylphenylhydrazins [4]) ist es zur Erzielung guter Ausbeute wesentlich, das Phenylhydrazin mit dem Benzylchlorid *unter Abkühlung* zusammenzubringen und dann erst zu erwärmen. Zur Bereitung der Benzylphenylhydrazone in reinem Zustande bringt man am besten die konzentrierten wässerigen Zuckerlösungen mit alkoholischer Lösung von Benzylphenylhydrazin (ohne Essigsäure) zusammen und erwärmt gelinde, wenn es nötig ist. Mitunter ist die Mischung noch mit Wasser zu verdünnen, um das Hydrazon auszuscheiden. *l-Xylosebenzylphenylhydrazon*, $C_5H_{10}O_4:N.N(C_7H_7)(C_6H_5)$, bildet seidenglänzende, weiße Nadeln vom corr. Schmelzp. 99°. Es löst sich in 1000 Tln. Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Alkohol. *d-Arabinosebenzylphenylhydrazon*, $C_{18}H_{22}N_2O_4$. kristallisiert beim Zusammengeben der Komponenten in 75 proz. Alkohol sofort. Es schmilzt ebenso wie das entsprechende l-Hydrazon bei 174° corr.; es löst sich in Wasser nur spurenweise; 100 Tle. 75 proz. Alkohol lösen 0,09 Tle. Hydrazon. Durch diese geringe Löslichkeit eignet es sich vorzüglich zur Trennung der Arabinose von Xylose, Glucose und Galactose. Der Schmelzpunkt des *Glucosebenzylphenylhydrazons* liegt bei 165° corr.; im übrigen werden die Angaben von de Bruyn und van Ekenstein bestätigt. Zur Gewinnung der reinen Zucker aus diesen Hydrazonen eignet sich Herzfelds Verfahren nicht. Man spaltet die Benzylphenylhydrazone am besten durch Erwärmen mit 30- bis 40 proz. *Formaldehydlösung* im Wasserbade, wobei sich das Hydrazon dieses Aldehyds ölig abscheidet und durch Ausschütteln mit Äther entfernt wird. Durch ein- oder mehrmaliges Eindampfen bis zum Sirup wird der überschüssige Methylaldehyd verjagt, oder unter Umständen eine kleine Menge Metaformaldehyd durch Lösen des Sirups in absolutem Alkohol beseitigt. So erhält man farblose, durch Impfung leicht zum Kristallisieren zu bringende Zuckersirupe. Das *Methylaldehydbenzylphenylhydrazon* $CH_2:N.N(C_7H_7)(C_6H_5)$ ist nach der Darstellung zunächst ölig, wird später fest und kristallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln, welche

---

[1]) JB. f. 1888, S. 2320. — [2]) JB. f. 1895, S. 1314, 1319. — [3]) JB. f. 1896, S. 171. — [4]) Vergl. Minunni, JB. f. 1892, S. 1448.

bei 41° schmelzen und sich in fast allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, sehr leicht lösen. *O. H.*

Carl Neuberg. Über die Reinigung der Osazone und zur Bestimmung ihrer optischen Drehungsrichtung [1]. — Die sonst so schwer löslichen *Osazone* lösen sich leicht in *Pyridin.* 1 g dieses Lösungsmittels nimmt in der Kälte ungefähr 0,25 g, bei seinem Siedep. 0,6 g Phenylglucosazon auf. Die verschiedensten substituierten und nicht substituierten Osazone besitzen annähernd die gleiche Löslichkeit. Zum Umkristallisieren benutzt man zweckmäßig eines der anderen Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohol, Benzol u. s. w. mit einem nach den Umständen zu bemessenden Zusatz von Pyridin; oder man versetzt die gesättigte Pyridinlösung des Osazons mit Benzol, Ligroin, Äther. Auch Wasser bewährt sich manchmal gut für diesen Zweck; manche Osazone werden dadurch zwar amorph gefällt, nehmen bei längerem Verweilen unter dem wässerigen Pyridin aber kristallinische Struktur an. Wie die Osazone verhalten sich dem Pyridin gegenüber die Hydrazone und Hydrazide. Da die Pyridinlösungen der Osazone bei ziemlicher Konzentration noch gut durchsichtig sind und niemals Multirotation zeigen, das Pyridin auch chemisch auf die Osazone nicht einwirkt, so eignen sich solche Lösungen gut zur optischen Untersuchung. Noch zweckmäßiger ist eine Mischung von Pyridin und Alkohol, worin die Drehungswinkel am größten sind. Nicht nur der Betrag, sondern häufig auch die Richtung der Drehung ist dabei anders, als bei der Verwendung von Alkohol oder Eisessig als Lösungsmittel. Die nachstehend verzeichneten Drehungen wurden an Lösungen von 0,2 g Substanz in 4 ccm Pyridin und 6 ccm Alkohol im Decimeterrohr beobachtet. *l-Arabinosephenylosazon* $\alpha_D = + 1^0 10'$. *l-Arabinose-p-bromphenylosazon*, $C_5H_5(OH)_3(N_2H.C_6H_4Br)_2$, wird am besten durch Erwärmen von l-Arabinosephenylhydrazon oder -oxim in wässeriger Lösung mit der nötigen Menge essigsaurem p-Bromphenylhydrazin bereitet. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Verbindung in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 185° sintern und bei 196 bis 200° schmelzen. Von dem entsprechenden Xylosazon unterscheidet sie sich durch ihre Löslichkeit in Äther. Aus verdünntem Pyridin kristallisieren beide Verbindungen auch in sechseckigen Plättchen. Drehung $\alpha_D = + 0^0 28'$. *Xylosephenylosazon*, $\alpha_D = - 0^0 15'$. *Xylose-p-bromphenylosazon*, $C_{17}H_{18}O_3N_4Br_2$, bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzp. 208°, löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton,

[1]) Ber. 32, 3384—3388.

siedendem Benzol und Toluol, sowie in Essigester; wenig löslich in heißem Chloroform, kaum in kaltem Wasser, leicht in heißem und fast gar nicht in Äther, optisch unwirksam. *Rhamnosephenylosazon*, $\alpha_D = + 1^0 24'$. *d-Glucosephenylosazon*, $\alpha_D = - 1^0 30'$. *d-Glucose-p-bromphenylosazon*, $C_6H_6(OH)_4(N_2H.C_6H_4Br)_2$, schmilzt bei 222° und gleicht dem Phenylglucosazon vollkommen in Aussehen, Verhalten und Löslichkeitsverhältnissen; $\alpha_D = - 0^0 31'$. *d-Galactosephenylosazon*, $\alpha_D = + 0^0 48'$; *Sorbinosazon* $\alpha_D = - 0^0 15'$; *Maltosazon*, $\alpha_D = + 1^0 30'$; *Lactobiosazon* inactiv. *Glucuronsaures p-Bromphenylhydrazin* [1]), $\alpha_D = - 7^0 25'$, oder $[\alpha]_D = - 369^0$. Das auffallend hohe Drehungsvermögen der zuletzt angeführten Verbindung findet in ihrem Gehalt an p-Bromphenylhydrazin keine Erklärung. Dies geht aus den zum Vergleich dargestellten p-Bromphenylosazonen hervor, welche durchgängig sogar schwächer drehen, als die entsprechenden bromfreien Verbindungen. *O. H.*

Robert Selby Morell und James Murray Crofts. Wirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Kohlenhydrate in Gegenwart von Eisenoxydulsalzen [2]). — Bei dieser Reaktion werden *Glucose* und *Fructose* in *Glucoson* übergeführt [3]). Das Glucoson $CH_2OH(.CHOH)_3.CO.CHO$ wurde in kleiner Menge als solches in festem Zustande abgeschieden, hauptsächlich aber in Form von Phenylglucosazon und Methylphenylglucosazon, welche mit den entsprechenden Hydrazinen schon in der Kälte entstanden, auch dann, wenn man unangegriffenen Zucker erst durch Gärung zerstörte. Arabinose wird durch das Wasserstoffhyperoxyd zu *Arabinoson*, wahrscheinlich $CH_2OH(.CHOH)_2.CO.CHO$, oxydiert. Dieses liefert in der Kälte mit Phenylhydrazin Phenylarabinosazon und mit Methylphenylhydrazin am leichtesten bei 40° das *Methylphenylarabinosazon* $C_5H_5(OH)_3[:N.N(CH_3)(C_6H_5)]_2$. Letztere Verbindung kristallisiert aus Benzol in gelblichen, flachen Nadeln, welche unter Zersetzung bei 168 bis 170° schmelzen. Die Arabinose selbst wird beim Erwärmen mit Methylphenylhydrazin und Essigsäure auf dem Wasserbade nur in das *Arabinosemethylphenylhydrazon* $C_5H_6(OH)_4:N.N(CH_3)(C_6H_5)$ übergeführt, einen weißen, kristallinischen Niederschlag, der sich nur wenig in Benzol auflöst und nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 163° schmilzt. — *Galactose*, *Rhamnose* und selbst *Stärke* geben

[1]) Dieser JB., S. 1108; Neuberg, Ber. 32, 2395. — [2]) Chem. News 79. 210—211; ausführlich Chem. Soc. J. 75, 786—792. — [3]) E. Fischer, JB. f. 1889, S. 2031; vergl. auch Cross u. s. w., JB. f. 1898, S. 1313.

bei der Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd Lösungen, die mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur reagieren, aber noch nicht näher untersucht sind. Die Galactose liefert mit Methylphenylhydrazin schon in der Kälte einen orangefarbenen Niederschlag von *Galactosemethylphenylhydrazon*, $C_6H_7(OH)_5:N.N(CH_3)(C_6H_5)$, der aus heißem Wasser, worin er sich leicht löst, in farblosen, bei 187° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die leicht entstehenden und gut kristallisierenden Methylphenylhydrazone der Arabinose und Galactose können zur Trennung dieser Zucker von Glucose und Fructose benutzt werden. *O. H.*

E. Dubourg. Über die Gärung der Saccharide [1]. — Die meisten Alkoholhefen erzeugen Sucrase, welche man in den Kulturflüssigkeiten gelöst findet; aber es gibt auch Alkoholhefen, die keine erkennbare Inversionswirkung ausüben und in einer Saccharoselösung sich weder entwickeln, noch Gärung bewirken. Zur Beantwortung der Frage, ob bei letzteren Hefesorten der Mangel an Inversionstätigkeit absolut oder zufällig sei, hat Verfasser Versuche angestellt. Wenn man diese Hefen in eine sehr stickstoffreiche Lösung einsät, welche 5 Proz. Glucose und 5 Proz. Rohrzucker enthält, so vergärt nicht nur die erstere, sondern auch der größte Teil der Saccharose, und der übrig gebliebene Zucker ist vollständig invertiert. Wird weniger als 0,5 Proz. Glucose angewandt, so vergärt diese allein, und die Saccharose bleibt unverändert. Die Resultate erinnern an die Versuche von Bourquelot [2]) über Gärung der Galactose in Gegenwart von Glucose; doch ist die Hypothese des Mitreißens zur Erklärung der Beobachtungen nicht geeignet, wie folgender Versuch zeigt. Hefe wird in einer stickstoffreichen Lösung von Glucose und Saccharose gezogen, nach beendigter Gärung ausgewaschen und mit Rohrzuckerlösung übergossen; nach 24 Stunden ist aller Zucker invertiert und die Gärung in vollem Gange. Die nämliche Erscheinung beobachtet man, wenn zu diesem Versuche statt der Saccharose andere schwer gärende Zucker, wie Galactose, Raffinose, Trehalose angewandt werden; sie vergären dann mehr oder weniger vollständig unter Bildung von Alkohol. Nur der Milchzucker blieb widerstandsfähig. Der Schimmelpilz Mucor alternans vermag auch bei Massenkultur nur diejenigen Zucker zum Verschwinden zu bringen, welche schon beim Einsäen gären, nämlich nach der Reihenfolge des Widerstandes Trehalose, Glucose, Maltose, Lävulose, Galactose. Milchzucker, Rohrzucker und Raffi-

---

[1]) Compt. rend. 128, 440—442. — [2]) JB. f. 1888, S. 2460.

nose gären nicht. Es ist bemerkenswert, daß die einzigen Disaccharide (Maltose und Trehalose), welche, ebenso wie das Stärkemehl, von dem Schimmelpilz vergoren werden, bei der Hydrolyse nur Glucose geben. *O. H.*

Dienert. Über die Gärung der Galactose[1]). — Verfasser hat über die Gewöhnung der Hefen an verschiedene Zuckerarten ähnliche Beobachtungen wie Dubourg[2]) gemacht. Kultiviert man von der nämlichen wirksamen Hefe mit der gleichen stickstoffhaltigen Nährflüssigkeit eine Probe A in einer Lösung von *Saccharose* (auch Glucose, Fructose, Maltose), eine andere Probe B in einer Lösung von *Galactose*, so ist nach beendigter Gärung und erfolgtem Auswaschen B sehr aktiv für Galactose geworden und bewirkt darin schon nach drei bis sechs Stunden lebhafte Gärung, während A gegen Galactose abgeschwächt ist und sie erst nach zwei bis vier Tagen in Gärung bringt. Nach dieser zweiten Galactosegärung sind A und B der Galactose gegenüber gleichwertig geworden. Sie unterscheiden sich aber, wenn man sie wieder mit Glucose zusammenbringt. Nach einer Glucosegärung ist B immer noch für Galactose akklimatisiert, während A der Galactose gegenüber sich sehr träge zeigt und erst nach fünf bis sieben Tagen Gärung hervorbringt. Zum Gelingen der Versuche muß man die Vermehrung der Hefe möglichst unterdrücken, entweder durch Zusammenbringen von sehr viel Hefe mit wenig Zucker oder durch Zufügen von ein wenig Toluol. Neugebildete Hefe ist offenbar der Umgebung, worin sie entstanden, schon angepaßt. Manche Hefen wie der *Saccharomyces Ludwigii* vergären auf sehr stickstoffhaltiger Lösung die Galactose selbst in Gegenwart von Glucose nur schwer und unvollständig. Wenn man eine an Galactose gewöhnte, aber auf Milchzucker unwirksame Hefe zwei Tage lang in der Lösung des letzteren Zuckers aufbewahrt, so büßt sie von ihrer Aktivität der Galactose gegenüber ein. Dagegen werden Milchzuckerhefen durch Kultivierung in Milchzuckerlösungen auch wirksam auf Galactose, vermutlich weil sie den Milchzucker vor der Gärung erst in Glucose und Galactose spalten. Dieselben Hefen werden durch Züchtung in Rohrzuckerlösung gegen Galactose abgeschwächt. *O. H.*

O. Loew. Einige neue Hexosazone aus Glycerin und Formaldehyd[3]). — 1. *Morfosazon.* Die mittels Brom und Soda aus Glycerin gewonnene Rohglycerose ist nach E. Fischer und

[1]) Compt. rend. 128, 569—571 u. 617—618. — [2]) Siehe voranstehendes Referat. — [3]) Chemikerzeit. 23, 542—543 u. 566—567.

J. Tafel[1]) bekanntlich ein Gemenge von Dihydroxyaceton und Glycerinaldehyd. Aus einem solchen Gemenge können aber im ganzen acht *strukturisomere* Zucker entstehen, nämlich drei aus 2 Mol. Glycerinaldehyd, vier aus je 1 Mol. Glycerinaldehyd und Dihydroxyaceton und einer aus 2 Mol. Dihydroxyaceton. Verfasser änderte zunächst die Reaktionsbedingungen in der Weise ab, daß er die Menge der Soda bei der Darstellung der Rohglycerose vermehrte und die Kondensation statt mit Ätznatron in der Kälte mit Soda in der Wärme ausführte. Bei längerem Erwärmen der Reaktionsmischung mit essigsaurem Phenylhydrazin auf 70° schied sich ein neues Hexosazon, das *Morfosazon* $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$ ab. Dieses schmilzt bei 157°, nachdem es einige Grade vorher gesintert ist. Es löst sich sehr leicht in kaltem Alkohol, Aceton, Essigäther, leicht in Äther, weniger leicht in Chloroform, Terpentinöl, Benzol, noch schwerer in Petroleumäther. Es löst sich ferner in seinem 400 fachen Gewicht kochenden Wassers und scheidet sich beim Erkalten als sehr voluminöse, aus verfilzten, kanariengelben Kristallfäden bestehende Masse aus. Im Schmelzpunkte steht das neue Osazon dem β-Acrosazon nahe, unterscheidet sich von diesem aber durchaus nach Kristallhabitus und Löslichkeitsverhältnissen. Letztere sind denjenigen des Formosazons ähnlich, was auch der gewählte Name andeuten soll. Jedoch ist es auch von Formosazon verschieden; denn es zeigte sich bei wiederholter Darstellung der Formose durch Kondensation von 3 proz. Formaldehyd mit gelöschtem Kalk bei Zimmertemperatur, daß der Schmelzpunkt des sorgfältig gereinigten *Formosazons*[2]) nicht über 145° steigt. Wenn man aber die Kondensation des Formaldehyds mit weniger Kalk bei 40 bis 50° ausführt, so wird mehr Morfose als Formose gebildet. Die Menge der *Morfose* läßt sich noch mehr erhöhen, wenn man die Kondensation des Formaldehyds durch Erwärmen mit Kalk und wässerigem Alkohol auf dem Wasserbade vornimmt. Der so entstehende Zucker liefert hauptsächlich Morfosazon vom Schmelzp. 157°, identisch mit dem Morfosazon aus Glycerin. Wird die Kondensation des Formaldehyds bei noch höherer Temperatur (80°) durchgeführt, so erhält man neben anderen Produkten noch ein *neues Osazon* vom Schmelzp. 167° in kugeligen Aggregaten kurzer Nadeln, weniger löslich in Äther und kochendem Wasser, als Formosazon, ziemlich leicht löslich in Essigäther, Aceton und Alkohol[3]).

---

[1]) JB. f. 1889, S. 1327; vergl. Piloty, JB. f. 1897, S. 1413 u. 1557. — [2]) JB. f. 1886, S. 1620. — [3]) Vergl. Fenton, JB. f. 1897, S. 1463.

2. *Lycerosazon.* Wenn die, wie oben angegeben, dargestellte Rohglycerose mit Essigsäure angesäuert wird, so tritt auf Zusatz von Kalk eine auffallend rasche Kondensation ein, die bei 20° in vier Stunden, bei 82° in fünf Minuten beendigt ist. Aus dem Kondensationsprodukt erhält man ein Osazongemisch, woraus durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln das *Lycerosazon* $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$ vom Schmelzp. 152° abgeschieden werden konnte. Es löst sich in Äther, Chloroform, Terpentinöl und Benzol weniger als das Formosazon; es ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther und Aceton; es löst sich ferner in seinem 450 fachen Gewicht kochendem und dem 9800 fachen Gewicht kaltem Wasser. Der charakteristische Kristallhabitus zeigt Wetzsteinformen oder Spindeldurchschnitte. Gut ausgebildete Kristalle bilden Prismen mit zugespitzten Enden. Von dem ähnlich kristallisierenden Glycerosazon unterscheidet es sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit in kochendem Wasser und durch sein Verhalten gegen starke Salzsäure. Das Lycerosazon wird rasch in salzsaures Phenylhydrazin und ein Glucoson zersetzt, das beim Kochen der Mischung Huminsubstanzen bildet, während das Glycerosazon dabei ohne Huminbildung verharzt. — Wenn die nach Fischer und Tafel dargestellte Rohglycerose mit $^1/_2$ Vol. 40 proz. Formaldehyd gemischt, mit Kalkmilch behandelt, filtriert und einige Zeit erwärmt wird, so erfolgt Kondensation, aber ohne Gelbfärbung. Das Produkt, möglicherweise eine acetalartige Verbindung eines Zuckers mit Formaldehyd, gibt kein Osazon, dagegen mit kochender Salzsäure starke Huminbildung. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. Bereitung von Formose mit amorphem Bleihydroxyd[1]. — Die Verfasser haben die Methode von O. Loew[2] zur Darstellung von *Formose* in der Weise abgeändert, daß sie an Stelle von Bleioxyd oder basischem Bleisalz amorphes Bleihydroxyd verwenden. 500 ccm 40 proz. Formalin werden mit 5 Liter Wasser verdünnt, mit 20 g amorphem *Bleihydroxyd* versetzt und eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt. Beim Eindampfen bleibt dann ein sirupartiger Rückstand, den man in einer Mischung von Methyl- und Äthylalkohol löst, worauf die Bleisalze mit Äther ausgefällt werden. Das Filtrat wird vom Äther befreit und zum Sirup eingedampft; dieser enthält über 70 Proz. vom Gewicht des Methylaldehyds an reduzierendem Zucker. — Das erforder-

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 309—310. — [2] JB. f. 1888, S. 1516; f. 1889, S. 2035.

liche amorphe *Bleihydroxyd* wird dargestellt, indem man eine Lösung von basischem Bleiacetat mit Kalilauge fällt, den Niederschlag gut auswäscht und im Exsiccator trocknet. Durch Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd, das kristallinisch zu sein scheint, ist fast unwirksam. Die Hydroxyde von Kalium oder Natrium, sowie die gefällten amorphen Hydroxyde von Zink, Cadmium, Kupfer liefern bei dem angegebenen Verfahren keine Spur von Formose. *O. H.*

Otto Ruff. d- und r-Arabinose [1]). — Durch Oxydation von gluconsaurem Calcium hatte Verfasser im vorigen Jahre [2]) *d-Arabinose* erhalten, dieselbe aber nur als Osazon und Oxim abscheiden können. In Fortsetzung dieser Untersuchung wurden außer den bereits früher erwähnten Oxydationsmitteln noch Kaliumpersulfat mit und ohne Eisensalz, sowie Bleihyperoxyd und Phosphorsäure [3]) mit Erfolg angewandt. Dagegen erwiesen sich Manganoxydulsalze [4]) unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft als wirkungslos. Am besten bewährte sich aber das schon früher benutzte Wasserstoffhyperoxyd mit basischem Ferriacetat, womit man nach der im Original ausführlich mitgeteilten Vorschrift 25 Proz. der theoretischen Ausbeute an reiner d-Arabinose erhält. Die *d-Arabinose* schmilzt gleichzeitig mit der l-Arabinose bei 158,5 bis 159,5° corr.; in frischer Lösung zeigt sie Multirotation; als Endwert nach einer Stunde wurde $[\alpha]_D = -105{,}1^0$ beobachtet [5]). Die d-Arabinose wird aus ihrer wässerigen Lösung durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt und kann unter Umständen auf diesem Wege gereinigt werden. Durch Auflösen gleicher Mengen d- und l-Arabinose in heißem Alkohol wurde *r-Arabinose*, d. h. die racemische Verbindung erhalten. Sie kristallisiert in harten, farblosen, kleinen Prismen und schmilzt bei 163,5 bis 164,5° corr., also um 5° höher, als die aktiven Komponenten. Daß wirkliche Racemie vorliegt, folgt mit Bestimmtheit aus der geringeren Löslichkeit der r-Arabinose. Je 1 Tl. der drei Isomeren braucht zur Auflösung die in nachstehender Tabelle angegebenen Teile Lösungsmittel:

	Wasser von 0°	Wasser von 10°	90 proz. Alkohol bei 9°
l-Arabinose	2,18	1,685	238,3
d-Arabinose	2,19	1,696	219,1
r-Arabinose	7,37	5,892	786,0

[1]) Ber. 32, 550—560. — [2]) JB. f. 1898, S. 1314. — [3]) Vergl. Baeyer, JB. f. 1897, S. 1398. — [4]) Bertrand, JB. f. 1897, S. 2807. — [5]) A. Wohl, JB. f. 1893, S. 861.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der r-Arabinose (ebenso des r-Arabits und der r-Trihydroxyglutarsäure) in wässeriger Lösung führte zu Zahlen, welche dem einfachen Molekulargewicht der aktiven Komponenten nahestehen. Der Geschmack der drei Arabinosen in Lösung ist gleich süß. Durch Reduktion der d-Arabinose mit Wasser und Natriumamalgam[1]) wurde *d-Arabit* $C_5H_{12}O_5$ in recht guter Ausbeute gewonnen. Er bildet große, farblose, prismatische Kristalle vom corr. Schmelzp. 103°. Er löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol, schmeckt süß, reduziert Fehlingsche Lösung nicht und dreht die Ebene des polarisierten Lichtes in gesättigter Boraxlösung nach rechts; $[\alpha]_D^{20} = +7{,}7^0$. Durch Lösen gleicher Teile l- und d-Arabit in Wasser, Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus 90proz. Alkohol wurde *r-Arabit* in prismatischen Kristallen erhalten, die bei 105 bis 106° corr. schmelzen. Er ist auch in Boraxlösung völlig inaktiv und besitzt eine etwas geringere Löslichkeit als die aktiven Formen. Von 90proz. Alkohol brauchen bei 12° zur Lösung 1 Tl. l-Arabit 46 Tle., 1 Tl. d-Arabit 48 Tle. und 1 Tl. r-Arabit 66 Tle. Wenn man die d-Arabinose mittels Brom oxydiert, so kann man sie fast quantitativ in *d-arabonsaures Calcium* $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5\,H_2O$ überführen, welches dem in derben, farblosen Nadeln kristallisierenden l-arabonsauren Calcium[2]) durchaus gleicht. Aus dem Salze mit Oxalsäure frei gemacht, bildet die *d-Arabonsäure* einen Sirup, der nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade zu kristallinischem *d-Arabonsäurelacton* $C_5H_8O_5$ erstarrt. Das Lacton[3]) kristallisiert aus Aceton in völlig luftbeständigen, harten, farblosen Nadeln, die bei 94° sintern und bei 98 bis 99° corr. schmelzen. In wässeriger Lösung ist das Drehungsvermögen der Verbindung $[\alpha]_D^{20} = +73{,}73^0$. Das *d-Arabonsäurephenylhydrazid* schmilzt bei 214° unter Zersetzung und gleicht völlig der von E. Fischer[4]) untersuchten l-Verbindung. Durch Vereinigung gleicher Mengen von d- und l-arabonsaurem Calcium in wässeriger Lösung und Auskristallisieren erhält man das *dl-arabonsaure Calcium* $Ca(C_5H_9O_6)_2 + 5\,H_2O$ in anscheinend den gleichen Formen wie die Komponenten. Daß das neue Salz keine racemische Verbindung, sondern lediglich ein inaktives Gemenge der beiden aktiven Isomeren ist, geht aus seiner größeren Löslichkeit hervor, welche durch die Gegenwart eines der aktiven Salze im

---

[1]) Vergl. Kiliani, JB. f. 1887, S. 2250. — [2]) Kiliani, JB. f. 1886, S. 1771; f. 1888, S. 2310. — [3]) Vergl. E. Fischer u. O. Piloty, JB. f. 1891, S. 1718. — [4]) JB. f. 1890, S. 1711.

Überschuß nicht beeinflußt wird. 1 Tl. der kristallwasserhaltigen Salze braucht zur Lösung:

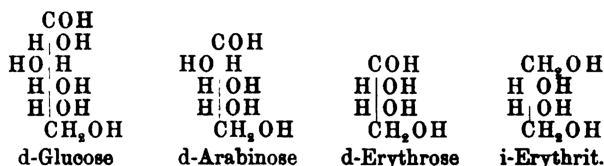
	Teile Wasser von 12°	Teile Wasser von 40°
d-arabonsaures Calcium	74,12	22,2
dl-arabonsaures Calcium	34,09	10,1
dl- + l-arabonsaures Calcium . .	34,05	—

Bei der Zerlegung des Calciumsalzes mit Oxalsäure bekommt man die *dl-Arabonsäure*, welche beim Eindampfen ihrer Lösung das den aktiven Lactonen sehr ähnliche *r-Arabonsäurelacton* liefert. Dasselbe kristallisiert in großen, prismatischen Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Aceton, worin es sich weniger als seine aktiven Komponenten löst, bei 115 bis 116° corr. Durch Oxydation der d-Arabinose mit Salpetersäure erhält man *d-Trihydroxyglutarsäure* in ziemlich schlechter Ausbeute. Das *Calciumsalz* gleicht dem von Kiliani beschriebenen l-Salze. Ziegelrot als Rohprodukt, erweicht es beim Kochen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen. Die freie *d-Trihydroxyglutarsäure* kristallisiert aus Aceton in anscheinend hexagonalen Formen; sie schmilzt bei 128° corr., löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und heißem Aceton und dreht rechts; $[\alpha]_D^{20} = +22{,}88^0$. Durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Trihydroxyglutarsäure in Acetonlösung wurde *r-Trihydroxyglutarsäure* bereitet. Sie kristallisiert aus dieser Lösung in ziemlich denselben Formen wie die aktiven Säuren, schmilzt aber erst bei 154,5° corr. unter Zersetzung und ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton ziemlich leicht löslich. Ihr *Calciumsalz* erweicht beim Erhitzen mit Wasser, ohne sich merklich zu lösen, und ihr *Kaliumsalz* $(K_2C_5H_6O_7)_2$ kristallisiert in anscheinend monoklinen Prismen. Die racemische Trihydroxyglutarsäure zeigt in freiem Zustande und in ihren Salzen auffallende Ähnlichkeit mit der von E. Fischer[1]) beschriebenen *i-Xylotrihydroxyglutarsäure*. Auch das Kaliumsalz der letzteren Säure kristallisiert wasserfrei, wenn man seine wässerige Lösung bis zur Hautbildung eindampft. Der Theorie nach aber soll sich die r- von der i-Xylotrihydroxyglutarsäure in ähnlicher Weise wie die Traubensäure von der Mesoweinsäure unterscheiden[2]). In der Tat ist auch der r-Arabit von

[1]) JB. f. 1891, S. 1719, 2166. — [2]) Vergl. E. Fischer, JB. f. 1894, S. 1091, Formel 10, 11 u. 12.

dem i-Xylit gänzlich verschieden, und es gelingt nicht, durch einen Kristall des ersteren den sirupösen Xylit zum Kristallisieren zu bringen. Daß die beiden Säuren verschieden sind, ergibt sich einerseits aus dem Umstande, daß ein Gemenge derselben um etwa 9° niedriger schmilzt als jede einzelne, anderseits aus ihrer merklich verschiedenen elektrischen Leitfähigkeit. Die von W. Roth ausgeführten Bestimmungen führten zu dem merkwürdigen Resultat, daß die Affinitätskonstante der l-Trihydroxyglutarsäure (0,132) fast doppelt so groß ist, wie die der r-Säure (0,069), während die Konstante der i-Trihydroxyglutarsäure (0,066) noch etwas kleiner als letztere ist. Aus der Gefrierpunktserniedrigung aber folgt, daß die racemische Säure in wässeriger Lösung in ihre aktiven Komponenten gespalten ist, während man aus ihrer Affinitätskonstante nach Ostwald [1]) auf das Gegenteil schließen sollte. *O. H.*

Otto Ruff. d-Erythrose [2]). — Durch weiteren Abbau der d-Arabinose [3]) gelangte Verfasser zu der d-Erythrose. Die Beziehungen zwischen d-Glucose, d-Arabinose, d-Erythrose und i-Erythrit sind aus nachstehenden Konfigurationsformeln [4]) ersichtlich:



d-Arabonsaures Calcium wurde mit Wasserstoffhyperoxyd und basischem Ferriacetat bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert und aus dem Oxydationsgemenge nach Entfernung der Kalksalze rohe Erythrose gewonnen. Zu ihrer Reinigung wird sie in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Benzylphenylhydrazin in *d-Erythrosebenzylphenylhydrazon* $C_4H_5(OH)_3:N_2(C_7H_7)(C_6H_5)$ übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus einer Mischung von 2 Vol. Benzol mit 1 Vol. Ligroin bildet das Hydrazon feine, beiderseits scharf zugespitzte, biegsame, fast weiße Nadeln vom corr. Schmelzp. 105,5°. Es ist fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol und in Alkohol. Drehung in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -32°$. Die Spaltung des Erythrosehydrazons

---

[1]) JB. f. 1885, S. 273; J. pr. Chem. [2] **32**, 340. — [2]) Ber. **32**, 3672—3681. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) JB. f. 1894, S. 1091 f.

geschieht am besten durch Erwärmen mit Methylaldehydlösung[1]). Auch die so gewonnene reine *d-Erythrose* ist sirupförmig, in absolutem Alkohol löslich und kristallisiert nicht. Sie zeigt Multirotation; zehn Minuten nach der Lösung wurde $[\alpha]_D^{20} = + 1^0$ und nach drei Tagen $[\alpha]_D^{20} = - 14{,}5^0$ beobachtet; in schwefelsäurehaltiger Lösung, die sich aber rasch braun färbt, wird die Enddrehung schon in wenigen Stunden erreicht. Die d-Erythrose reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte ziemlich langsam, dagegen schon in gelinder Hitze sehr energisch. Durch Hefe wird sie nicht vergoren. Mit Phenylhydrazin liefert sie das *d-Phenylerythrosazon* $C_4H_4(OH)_2(N_2HC_6H_5)_2$ zunächst als Öl, das aber nach dem Erkalten erstarrt und nach dem Auskochen mit Wasser aus Benzol in rein gelben, biegsamen Nadeln vom corr. Schmelzp. 164° und Zersetzungsp. 165° kristallisiert[2]). Wenn man Roh-Erythrose in der 20fachen Menge Wasser löst, die Lösung mit Eis kühlt, Kohlensäure durchleitet und unter beständigem Rühren allmählich Natriumamalgam einträgt, so ist der Zucker nach zwei bis drei Tagen zu *i-Erythrit* $C_4H_{10}O_4$ reduziert. Dieser scheidet sich aus heißem Alkohol in großen, farblosen Kristallen ab, deren Erscheinen durch Reiben mit kristallisiertem, natürlichem Erythrit beschleunigt werden kann. Auch durch Destillation des Sirups im Vakuum bei 13 mm Druck erhält man über 210° rasch kristallisierenden Erythrit. Er schmilzt übereinstimmend mit natürlichem Erythrit[3]) und auch im Gemenge mit diesem bei 120° corr. Er schmeckt sehr süß, löst sich sehr leicht in Wasser, in gewöhnlichem Alkohol schwer, in Äther gar nicht und ist ohne und mit Boraxzusatz gegen polarisiertes Licht vollkommen *inaktiv*. An seiner Identität mit dem natürlichen Erythrit ist nicht zu zweifeln. Durch Oxydation mit Bromwasser wurde die d-Erythrose in *d-Erythronsäure* übergeführt und diese sodann in Form ihres *Brucinsalzes* $C_{23}H_{26}N_2O_4, C_4H_8O_5$ gereinigt. Dieses Salz bildet farblose, prismatische Kristalle, welche sich bei 215° zersetzen, sich sehr leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, sehr schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Chloroform, Äther, Aceton u. s. w. lösen. Die Drehung in wässeriger Lösung, $[\alpha]_D^{20} = - 23{,}5^0$, ist von derjenigen eines Brucinsalzes mit inaktiver Säure[4]) verschieden. Das *Strychninsalz* kristallisiert weniger gut. Die freie

---

[1]) Siehe Ruff und Ollendorff, dieser JB., S. 1228. — [2]) Vergl. E. Fischer und J. Tafel, JB. f. 1887, S. 1282. — [3]) Vergl. Lamy, JB. f. 1852, S. 676; Liebermann, Ber. 17, 873. — [4]) Tykociner, JB. f. 1882, S. 196.

d-Erythronsäure dreht in wässeriger Lösung stark links; beim Eindampfen der Lösung kristallisiert das *d-Erythronsäurelacton* $C_4H_6O_4$. Aus Alkohol umkristallisiert, erscheint es in farblosen, derb-prismatischen Formen vom corr. Schmelzp. 103° und dem spezifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = - 73,3°$. Durch längeres Kochen des Lactons mit den Carbonaten von sechs Metallen wurden die d-erythronsauren Salze derselben dargestellt. Da keines davon kristallisierte, so wurden das Calcium- und Baryumsalz durch Fällen mit Alkohol abgeschieden. Das *Calciumsalz* $Ca(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$ ist luftbeständig, läßt sich bei 100° trocknen, ohne sich aufzublähen, und hat in wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = + 8,2°$. Das *Baryumsalz* ist nach der Formel $Ba(C_4H_7O_5)_2 + 2H_2O$ zusammengesetzt. *d-Erythronsäure-Phenylhydrazid* $C_4H_7O_4.HN.NH.C_6H_5$ kristallisiert aus heißem Essigäther in dichten Drusen prismatischer Blättchen vom corr. Schmelzp. 128°. In Wasser und heißem Alkohol ist es leicht löslich; die Drehung in wässeriger Lösung beträgt $[\alpha]_D^{20} = + 17,5°$. — Da die d-Erythronsäure, bezw. ihre Salze, sich in manchen Eigenschaften von der Trihydroxybuttersäure unterschied, welche Börnstein, Herzfeld und Winter[1]) durch Oxydation der d-Fructose erhielten, obgleich sie nach ihrer Konfiguration mit letzterer Säure identisch sein sollte, so hat Verfasser in Gemeinschaft mit Meußer die Darstellung der *Trihydroxybuttersäure* aus Fructose wiederholt. Dabei ergab sich besonders auf Grund der Übereinstimmung der Brucinsalze nach Form und Drehungsvermögen die Identität beider Säuren. Die von Lippmann[2]) in Zuckermelassen aufgefundene Trihydroxybuttersäure hält der Verfasser ebenfalls für d-Erythronsäure. Die von Lamparter[3]) und Sell[4]) durch Oxydation von Erythrit dargestellte sogenannte *Erythroglucinsäure*, sowie wahrscheinlich auch Colsons[5]) Erythritsäure aus Crotonylentetrabromid sind dagegen *r-Erythronsäure.*

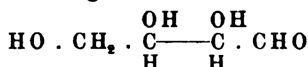
O. H.

A. Wohl. Abbau der l-Arabinose[6]). — Nach derselben Methode wie vom Traubenzucker zur d-Arabinose[7]) gelangte Verfasser nunmehr auch von der l-Arabinose zu der l-Erythrose. Für die Darstellung des schon früher beschriebenen *l-Arabinosoxims* und *Tetraacetylarobonsäurenitrils* werden detaillierte Vorschriften

---

[1]) JB. f. 1885, S. 1740; f. 1886, S. 1767; vergl. auch Fr. Iwig und O. Hecht, JB. f. 1886, S. 1212. — [2]) Deutsche Zuckerind. 11, 523. — [3]) JB. f. 1865, S. 590. — [4]) Daselbst, S. 507. — [5]) JB. f. 1887, S. 1262. — [6]) Ber. 32, 3666—3672. — [7]) JB. f. 1893. S. 859; f. 1897, S. 1463.

gegeben. Wenn man die letztere Verbindung in methylalkoholischer Lösung mit Silberoxyd und ganz wenig Ammoniak bei 35° etwa zwei Tage lang digeriert, bis die filtrierte Lösung beim Erwärmen mit Alkali und Eisenoxyduloxyd keine Blausäurereaktion mehr gibt, so werden vorzugsweise nur die im Aldehydradikal $.CH(CN)(C_2H_3O_2)$ stehenden Säurereste herausgenommen, und es entsteht *l-Triacetylerythrose* $CH_2(C_2H_3O_2)[.CH(C_2H_3O_2)]_2.COH$. Die kristallisierte Verbindung schmilzt bei 134°; sie zeigt schwach den charakteristisch bitteren Geschmack der acetylierten Zucker. In organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser löst sie sich ziemlich leicht; sie reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung, wird von Alkalien sehr schnell schon in der Kälte und von verdünnten Säuren beim Erhitzen unter Braunfärbung zersetzt. Die Ausbeute an Triacetylerythrose ist für weitere Verarbeitung zu gering. Daher wurde das Tetraacetylarabonsäurenitril in alkoholischer Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, wobei es in *l-Erythrosediacetamid* $C_4H_5(OH)_3:(NH.C_2H_3O)_2$ übergeht. Dieses läßt sich aus wenig Wasser umkristallisieren, schmilzt in wasserfreiem Zustande unter Zersetzung bei 210°, schmeckt schwach süß, löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Äther und dreht die Polarisationsebene nach links; $[\alpha]_D = -7{,}9°$. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird die Acetamidverbindung in Acetamid, bezw. essigsaures Ammoniak, und *l-Erythrose* gespalten. Letztere wurde als süß schmeckender, wenig gefärbter Sirup mit dem ungefähren Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +32{,}7°$ erhalten, der nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Ihre Konfiguration wird durch die Formel



ausgedrückt. Das *l-Phenylerythrosazon*[1]) $C_4H_6O_2(N_2HC_6H_5)_2$ schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Benzol bei 163 bis 164° corr. Bei einem Versuche, die von Essigsäure befreite, noch Ammoniak und Schwefelsäure enthaltende Erythroselösung von letzterer mit Barytwasser zu reinigen, wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und das neben Erythrose nun kohlensaures Ammonium enthaltende Filtrat im leeren Raume eingedampft. Auf diesem Wege wurde aber statt der freien l-Erythrose das *l-Dierythroseimid* $(CH_2.CHOH.CHOH.CH)_2NH$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH-Gruppen)

[1]) Vergl. E. Fischer und K. Landsteiner, JB. f. 1892, S. 1548.

erhalten. Das Imid schmilzt nach dem Umkristallisieren aus warmem Wasser bei 155°; es schmeckt süß, reagiert schwach alkalisch und dreht rechts; die Drehung einer zwei Tage alten Lösung ist $[\alpha]_D = + 136{,}3^\circ$, die der frischen Lösung bedeutend größer. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Imid langsam, mit Alkalien sofort unter Abspaltung von Ammoniak; in der Wärme reduziert es Fehlingsche Lösung. *O. H.*

Ferdinand Blumenthal. Über die Reaktionen auf Pentosen[1]). — Die Charakteristika der bisher im tierischen Organismus gefundenen *Pentose* sind nach dem Verfasser folgende: I. Harn: Trommersche Probe: (nach einigem Kochen) positiv. Nylandersche Probe: braunschwarz oder schwarz. Mooresche Probe: Gelbfärbung, Karamelgeruch. Phenylhydrazinprobe: Osazon, Schmelzp. 157 bis 160°. Phloroglucinsalzsäureprobe: kirschrot, beim Stehen schwarz. Amylalkohol: Streifen zwischen *D* und *E*. Orcinsalzsäure: grünblau oder violettblau. Amylalkohol: Streifen zwischen *C* und *D*. Gärung: negativ. Polarisation: negativ. II. Organpentose (aus Nucleïn): alles in gleicher Weise. Die Polarisation, an der Pankreaspentose geprüft, ergab schwache Rechtsdrehung. *Kühn.*

E. Votoček. Quantitative Bestimmung methylierter Pentosen[2]). — Verfasser destilliert mit 12 proz. Salzsäure unter stetem Ersatz der übergehenden Säure und führt das gebildete Methylfurol durch Phloroglucin und 12 proz. Salzsäure in das nach dem Auswaschen gelb gefärbte Phloroglucid über, welches wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft in einer Wasserstoffatmosphäre bei 110° getrocknet wird. Die Berechnung der Menge der *Methylpentosen* aus der erhaltenen Ausbeute an Phloroglucid geschieht aus einem Vergleichsversuche mit reiner, kristallisierter Rhamnose. Eine Trennung von Methylfurolphloroglucid und Furolphloroglucid durch Alkohol gelang nicht. Aus Gemischen von Furol und Methylfurol entstehen mit Phloroglucin außer den Phlorogluciden wahrscheinlich noch Doppelverbindungen und Nebenprodukte, so daß die Ausbeute im Durchschnitt nur 97,64 Proz. von derjenigen beträgt, welche aus gleichen Mengen der einzelnen Pentosen erhalten wird. Man muß deshalb die erhaltene Zahl mit 1,024 multiplizieren. Furol neben Methylfurol kann colorimetrisch in essigsaurer Lösung mit Xylidin bestimmt werden. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine $^1/_{10000}$ Furollösung in 5 proz. Essigsäure. Die Rotfärbung der Furolverbindung wird aber bei Anwesenheit von

---

[1]) Zeitschr. klin. Med. 37, 415—422. — [2]) Zeitschr. f. Zucker-Ind. Böhm. 23, 229—241.

viel Methylfurol durch die Gelbfärbung der Methylfurolxylidinverbindung beeinflußt. Man beobachtet in diesem Falle bei gelbem Gaslicht. Nach den Versuchen des Verfassers scheinen Methylpentosen in den Zuckerrübensamen vorzukommen. *Kühn.*

B. Tollens. Über Methylenglucose aus Glucose, Formaldehyd und Salzsäure, ein neues Glucosid [1]). — Die Einführung von Methylen, welche dem Verfasser und seinen Mitarbeitern bei den Alkoholen und Säuren der Zuckergruppe leicht gelungen war [2]), ist bei den Zuckern selbst mit besonderen Schwierigkeiten verbunden. Nach längeren, vergeblichen Versuchen gelang die Darstellung einer Methylenglucose nach folgendem Verfahren. 500 g Traubenzucker, 500 g 40proz. Methylaldehyd, 50 g konzentrierte Salzsäure und 50 g Eisessig werden durch gelindes Erwärmen gelöst und wenn möglich nach einigen Tagen mit etwas Methylenglucose früherer Darstellung geimpft. Nach ungefähr sieben Monaten ist die Masse durch ausgeschiedene Kristalle so dick geworden, daß sie abgepreßt werden kann. Der Preßrückstand wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Die so erhaltene *Methylenglucose* $2C_6H_{10}(CH_2)O_6 + H_2O$ kristallisiert in schneeweißen Nädelchen, welche ihr Kristallwasser gegen 100° verlieren und dasselbe auch an feuchter Luft nicht wieder aufnehmen. Sie sintert bei 179 bis 180° und schmilzt bei 187 bis 189°. Die Methylenglucose dreht rechts; $[\alpha]_D = + 9,4^{\circ}$. Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht stimmt mit dem aus der Formel berechneten überein. Die Methylenglucose reduziert Fehlingsche Lösung; ihr Reduktionsvermögen verhält sich zu dem der Glucose ungefähr wie 3:5. Durch Bierhefe wird sie nicht (oder nur sehr schwer?) in Gärung versetzt. Beim Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin liefert sie ein *Methylenglucosazon* $CH_2:C_6H_8O_4(N_2HC_6H_5)_2$ als hellgelbes Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Weingeist bei 164 bis 166° schmilzt. Beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure gibt die Methylenglucose die Reaktion auf Methylaldehyd. — Versuche, in andere Zuckerarten Methylen einzuführen, haben bisher kein positives Resultat gegeben. *O. H.*

Ferdinand Blumenthal. Über die Bildung von Zucker aus Eieralbumin [3]). — Verfasser behandelte reines Eieralbumin zunächst einige Zeit lang mit Natronlauge oder Barytwasser bei

[1]) Ber. 32, 2585—2588. — [2]) JB. f. 1894, S. 787; f. 1895, S. 1001; f. 1896, S. 162, 178, 810, 822; f. 1898, S. 1091 ff.; Weber und Tollens, Ann. Chem. 299, 316. — [3]) Compt. rend. 128, 117—120.

gewöhnlicher Temperatur, dann mit Salzsäure in der Wärme[1]). Die filtrierte Flüssigkeit wurde hernach mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und nach abermaliger Filtration fast bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 93 proz. Alkohol ausgezogen, die filtrierte Lösung eingedampft und das Zurückbleibende mit Wasser aufgenommen. Die wässerige Lösung reduzierte Fehlingsche Flüssigkeit, gab mit essigsaurem Phenylhydrazin ein bei 200 bis 205° schmelzendes Hexosazon und drehte auch nach dem Ausfällen der Albumosen mit Phosphorwolframsäure die Polarisationsebene nach links. Da sie andererseits mit Resorcin und Salzsäure keine Fructosereaktion gab und mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur kein Phenylhydrazon, so können weder Fructose noch Mannose vorhanden gewesen sein. Der aus Eiweiß entstandene Zucker wird von Bierhefe nicht vergoren; er ist wahrscheinlich *l-Glucose*. Aus 100 g Albumin erhält man ungefähr 8 bis 12 g Zucker. *O. H.*

B. Sjollema. Über ein Derivat des d-Glucosamins[2]). — Wenn das von Lobry de Bruyn entdeckte d-Glucosamin[3]) einige Stunden lang mit Methylalkohol gekocht wird, so löst es sich auf; dann fällt Äther aus der erkalteten Lösung einen hygroskopischen Niederschlag. Dieser wird mit Äther gewaschen, mit etwas Wasser versetzt und der Ruhe überlassen, worauf er nach einigen Tagen tafelförmige Kriställchen ausscheidet. Den anhängenden Sirup entfernt man mit 80 proz. Alkohol. Die *neue Basis* hat im lufttrockenen Zustande die Zusammensetzung $C_{12}H_{20}O_{10}NH_3 + 2H_2O$ und verliert ihr Kristallwasser allmählich über Schwefelsäure. Sie schmilzt bei 132 bis 134°, löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol. Die frisch bereitete wässerige Lösung ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -20{,}75°$. Bei längerem Stehen nimmt die Linksdrehung der Lösung allmählich ab und geht zuletzt in Rechtsdrehung über; dabei verliert die Verbindung nur einen Teil ihres Ammoniaks und verwandelt sich nicht in Glucose. Dagegen wird letztere regeneriert, wenn man die neue Basis mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Wegen der leichten Zersetzlichkeit durch Säuren konnten bisher keine Salze der Base hergestellt werden. *O. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. Das freie Chitosamin[4]). — Zur Ergänzung des vorjährigen Referates[5])

[1]) Vergl. Krawkow, JB. f. 1897, S. 2757; sowie Pavy, The Physiology of the carbohydrates, London 1894. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 292—295. — [3]) JB. f. 1895, S. 1306. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 77—85. — [5]) JB. f. 1898, S. 1326; vergl. Breuer, daselbst, S. 1325.

dienen folgende Angaben. Das *Chitosamin* $C_6H_{13}NO_5$ schmilzt unscharf bei 105 bis 110° und dreht in 0,4proz. wässeriger Lösung $[\alpha]_D = + 44°$. Die Zersetzung der Base in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt erheblich langsamer, als es Breuer beobachtete. Aus einer 50 Tage lang aufbewahrten Lösung konnte mit Salzsäure noch etwas Chitosaminhydrochlorid abgeschieden werden. Die recht komplizierte Zersetzung des Chitosamins hängt von der Gegenwart von Feuchtigkeit, Sauerstoff und wahrscheinlich von freiem Alkali ab. Durch Wärme wird sie beschleunigt. Wenn Chitosamin mit Methylalkohol bei 32° stehen bleibt, so sind nach drei Wochen 35 Proz. von dem ursprünglichen Gewicht als *Ammoniakderivat der Fructose*[1]) vorhanden. Gleichzeitig und wahrscheinlich als Zwischenprodukte bilden sich noch nicht näher untersuchte Ammoniakverbindungen anderer Zuckerarten. Das in der vorläufigen Mitteilung erwähnte d-Glucoson findet sich unter den Reaktionsprodukten nicht. — Bei kurzem Erwärmen von Chitosaminhydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen *zwei verschiedene Pentacetylchitosamine* $C_6H_8NO_5(C_2H_3O)_5$, welche zunächst durch Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol getrennt werden. Die schwerer lösliche *α-Verbindung* kristallisiert in Nadeln und schmilzt bei 183,5°. Bei 25° löst Wasser 0,99 und Alkohol 0,86 Proz. davon auf. In 2proz. Chloroformlösung erwies sie sich als optisch unwirksam. Die *β-Verbindung* kristallisiert aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther in langen Nadeln vom Schmelzp. 133°. Bei 25° lösen 100 Tle. Alkohol 11,3 Tle. der Verbindung. Das Drehungsvermögen in Chloroformlösung beträgt $[\alpha]_D = + 86,5°$. Beide Pentacetate werden beim Kochen mit verdünnter Salzsäure fast quantitativ in kristallisierbares Chitosaminhydrochlorid zurückverwandelt. *O. H.*

G. Bruhns. Über die Zuckerbestimmungsmethode von Kjeldahl und das Reduktionsvermögen des Rohrzuckers[2]). — Hierüber ist nach einer anderen Quelle schon im vorigen Jahre berichtet worden[3]). *O. H.*

Ph. Chapelle. Neue Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung der reduzierenden Zucker[4]). — Verfasser bewirkt die Reduktion der Kupferlösung in Glasröhren, welche in einem Chlorcalciumbade von 110° erhitzt werden. In denselben Röhren wird das Kupferoxydul mittels der *Zentrifuge* abgeschieden, aus-

[1]) Dieser JB., S. 1252. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 73—96. — [3]) JB. f. 1898, S. 1320. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 395—398.

gewaschen, fünf Minuten lang bei 150 bis 180° getrocknet und gewogen. Bezüglich der Zusammensetzung der Kupferlösung und bezüglich der etwas merkwürdigen quadratischen Gleichungen, durch die der Verfasser die Beziehungen zwischen dem Gewicht des ausgeschiedenen Kupferoxyduls und dem der verschiedenen Zuckerarten ausdrückt, sei auf das Original verwiesen. Durch Benutzung der Zentrifuge kann auch die Zuckerbestimmung mit alkalischer Quecksilberlösung gewichtsanalytisch ausgeführt werden. *O. H.*

G. Meillère und Ph. Chapelle. Bestimmung der Zucker durch Wägung des Kupferniederschlages[1]). — Diese Mitteilung betrifft ebenfalls den Ersatz der Filtration durch das *Zentrifugieren*[2]). *O. H.*

Fr. Bolm. Über die Wägung des bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung abgeschiedenen Kupferoxyduls als Kupferoxyd[3]). — Dem Vorschlage Farnsteiners[4]), das Kupferoxydul durch Erhitzen an der Luft in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen, schließt sich Verfasser an. Er überzeugte sich bei einer Anzahl von Weinanalysen, daß die aus dem Kupferoxyd berechneten und die nach Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome gewogenen Kupfermengen innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler übereinstimmen, somit die Reduktion unterbleiben kann. Die Oxydation des Kupferoxyduls geschieht durch Erhitzen des Asbestfilterröhrchens unter gleichzeitigem Durchleiten eines Stromes getrockneter Luft. Wenn man das Röhrchen bei mäßiger Hitze, so daß der Asbest eben zum Glühen kommt, alle zwei Minuten um einen Viertel Kreis dreht, so ist die Oxydation nach Durchleiten von 1 Liter Luft beendet. *O. H.*

Franz Freyer. Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung[5]). — Die direkte Wägung des durch Kochen mit Fehlingscher Lösung erhaltenen Kupferoxyduls ist schon von O. v. Czadek und G. Ambühl vorgeschlagen worden. Verfasser hält diese Methode bei der Analyse von Weinen (bis 1,5 Proz. Zucker enthaltend) für anwendbar, mit Ausnahme der eigentlichen Süßweine und des Mostes, welche vorher stark verdünnt werden müssen und bei denen sich daher der obiger Methode anhaftende Fehler (man findet in der Regel zu viel Kupfer) zu sehr vergrößert. Verfasser empfiehlt ein 10 bis 15 Minuten langes Erhitzen des Kupfer-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 515. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 689—692. — [4]) JB. f. 1895, S. 3011. — [5]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Öst. 2, 30—33.

oxyduls im Wasserbadtrockenschrank, nachdem man durch das heiß gewordene Röhrchen einige Augenblicke Luft durchgesaugt hat. *Kühn.*

L. Garnier. Volumetrische Zuckerbestimmung; Abänderung der Methode Haen-Lehmann [1]). — Nach Lehmanns [2]) Methode wird der unverbrauchte Anteil der im Überschuß angewandten Fehlingschen Lösung jodometrisch bestimmt auf Grund der Gleichung $CuSO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + CuJ + J$. Verfasser empfindet die Herstellung genau titrierter Lösungen von unterschwefligsaurem Natrium und Jod als eine Unbequemlichkeit. Er stellt diese beiden Lösungen daher nur aufeinander genau ein und bestimmt ihren Kupfertiter unmittelbar vor jeder Analyse mittels der sorgfältig bereiteten Fehlingschen Lösung. Die Lösungen von Jod und Natriumthiosulfat behalten ihre gegenseitige Äquivalenz zwei oder drei Tage, im Winter auch länger. *O. H.*

N. Schoorl. Zur jodometrischen Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Lösung [3]). — Gegenüber der von Maquenne [4]) vorgeschlagenen Vereinfachung der Lehmann-Rieglerschen Titrierung [5]) weist Verfasser darauf hin, daß das suspendierte Kupferoxydul sich zwar mit der vorhandenen Jodwasserstoffsäure in Jodür umsetzt, dies aber nicht ohne Jodabscheidung vor sich geht, weil die zugefügte Schwefelsäure unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs das Kupferoxydul ziemlich rasch zu Cuprisalz löst. In der stark sauren Lösung ist die Farbe der Jodstärke nur weinrot und neben dem gelben Kupferjodür schwer zu unterscheiden. Wegen dieser beiden Übelstände fand Maquenne für Rohrzucker ungefähr 15 Proz. höhere Werte an Thiosulfat, als sich nach Allihns Tabelle berechnen. Die Fehlerquellen werden vermieden, wenn man das Jodkalium in ziemlichem Überschuß zu der alkalischen Flüssigkeit hinzufügt und danach mit genügend verdünnter Schwefelsäure schwach ansäuert. Unter diesen Umständen sind die Resultate in Einklang mit der gewichtsanalytischen Bestimmung des gefällten Kupferoxyduls, und man kann die Kupfertabellen von Allihn, Meißl, Soxhlet, Wein gebrauchen, wenn man die entsprechenden Vorschriften einhält. Verfasser beschreibt dann die Art und Weise, wie er die Titration ausführt, genauer und gibt eine Tabelle für Glucose, Rohrzucker, Milchzucker und

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 326—330. — [2]) JB. f. 1897, S. 1493; f. 1898, S. 1318 f. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 633—635. — [4]) JB. f. 1898, S. 1319. — [5]) JB. f. 1897, S. 1493; f. 1898, S. 1318 f.

Stärke. Die Tabellen von Allihn für die beiden erstgenannten Zuckerarten zeigen die Anomalie, daß die Differenzen der Zuckerzahlen mit steigender Kupferzahl nicht regelmäßig zunehmen, sondern im Anfange sogar abnehmen. Kjeldahls Tabellen [1]) zeigen diese, von dem Verfasser auch nicht beobachtete Unregelmäßigkeit nicht. *O. H.*

F. W. Traphagen und W. M. Cobleigh. Bemerkungen über die Bestimmung der Kohlenhydrate [2]). — Die Verfasser filtrieren das aus Fehlingscher Lösung niedergeschlagene Kupferoxydul auf einen Asbestfilz in einem Porzellantrichter mit fester Siebplatte nach Hirsch, übertragen es nach dem Auswaschen mit dem Asbest in das Becherglas, worin es gefällt wurde, und rühren es mit Wasser an. Dann werden 50 ccm einer gesättigten Lösung von Ferrisulfat in 20proz. Schwefelsäure zugefügt. Wenn das Kupferoxydul sich gelöst hat, wird der Asbest auf denselben Trichter abfiltriert, der danach zu neuer Verwendung fertig ist, und das Filtrat mit Kaliumpermanganat titriert. Die Verfasser überzeugten sich, daß das Kupferoxydul sich nicht so leicht oxydiert, als man vielfach annimmt. Wenn dasselbe drei Stunden auf dem Filter und dann über Nacht unter Wasser stehen blieb, wurde kein anderes Resultat erhalten, als bei sofortiger Titration. Eine Wiederauflösung von gefälltem Kupfer fand auch nicht statt, als der Kupferoxydulniederschlag in der alkalischen Flüssigkeit 24 Stunden stehen gelassen wurde. — Das Laboratorium der Verfasser liegt 4800′ über dem Meere, das Wasser siedet daselbst bei 95°. Aus diesem Grunde sind die Allihnschen Tabellen dort unbrauchbar. Die Verfasser führen daher neben jeder Analyse eine Kontrollbestimmung mit einer Lösung von invertiertem Rohrzucker oder invertierter Stärke aus, deren genau bekannter Gehalt demjenigen des Untersuchungsobjektes annähernd gleichgemacht wird. Der Zuckerwert des Kupferoxyduls wird sonach jedesmal direkt bestimmt und von klimatischen Einflüssen unabhängig gemacht. Die Verfasser vermuten endlich noch, daß der Kupferniederschlag nicht ausschließlich aus Oxydul bestehe; denn sie finden auf elektrolytischem Wege darin mehr Kupfer als mit Permanganat, im Verhältnis von 1 : 0,9905. *O. H.*

Pellet. Über die Unstatthaftigkeit des Gebrauches von Bleiessig zur Klärung von Flüssigkeiten, die reduzierende Zuckerarten enthalten [3]). — Verfasser weist darauf hin, daß Bleiessig einmal

[1]) JB. f. 1895, S. 3004; Zeitschr. anal. Chem. **35**, 348 f. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 369—373. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **4**, 220—221.

die optische Drehkraft reduzierender Zucker stört und dann gewisse Mengen derselben mit niederreißt. Er empfiehlt den Gebrauch von neutralem, essigsaurem Blei zur Entfärbung, welche, wenn nötig, durch Chlorkalk befördert werden kann. *Kühn.*

H. Pellet. Die Bestimmung reduzierender Zuckerarten in Most und Wein mit Berücksichtigung des Einflusses von Bleizucker und Bleiessig [1]). — Verfasser hat gefunden, daß die Polarisation des Mostes durch Bleiessig vermindert wird, während Bleizucker ohne Einwirkung ist. Er empfiehlt daher den Gebrauch von Bleizucker zur Klärung. *Kühn.*

Adolf Bickel. Zur Methode der quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in reinen Lösungen und im Blute [2]). — Bei der quantitativen Analyse des Traubenzuckers — mag es sich um wässerige, zuckerhaltige Extrakte tierischer Gewebe oder um andere wässerige, zuckerhaltige Flüssigkeiten handeln — darf man die Zuckerlösung niemals bei Gegenwart von freiem Alkali oder von alkalisch reagierenden Alkalisalzen auf höhere Temperatur bringen, wenn man Verluste durch Zersetzung des Zuckers vermeiden will. Auch Glasgefäße, welche beim Kochen mit reinem Wasser Alkali verlieren, geben zu Fehlern Veranlassung. Hingegen ist chemisch reines Wasser, selbst bei längerem Kochen in widerstandsfähigen Glasgefäßen, sowie verdünnte Säure (Essigsäure und 2,2proz. Salzsäure) in der Hitze ohne zersetzenden Einfluß auf den Traubenzucker. Man tut daher gut, nur bei saurer Reaktion zu kochen bezw. abzudampfen. Die Menge des bei der Reduktion mit Fehlingscher Lösung ausgeschiedenen Kupferoxyduls bezw. des darin enthaltenen Kupfers bestimmt Verfasser bei seinen Versuchen durch Titration nach der Volhardschen Methode. *Kühn.*

W. Fresenius und Mayrhofer. Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahrungs- und Genußmitteln [3]). — Der Stärkesirup (sogenannter Kapillärsirup) findet bei der Herstellung von Obstkonserven, Bonbons u. s. w. eine ausgedehnte Verwendung, weil er durch seinen Dextringehalt das Kristallisieren des Rohr- oder Traubenzuckers verhindert. Nach Ansicht der Verfasser steht dieser Anwendung ein hygienisches Bedenken nicht entgegen. Zum Nachweis des Stärkesirups können dienen die Ausfällung des Dextrins mit Alkohol, die Bestimmung der freien Säure im Vergleich mit einer ähnlichen Handelsware ohne Sirupzusatz und die Polari-

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 253—255. — [2]) Pflügers Arch. Physiol. 75, 248—264. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 35—46 u. 279.

sation. Die drei Methoden geben nur annähernde Werte, und man muß einen Spielraum von mindestens 10 Proz. lassen. *O. H.*

Franz Malinski in Ronov bei Pribyslau. Verfahren zur Darstellung von Stärkezucker aus Stärke mittels Flußsäure. [D. R.-P. Nr. 103592][1]). — 100 kg in einer beliebigen Wassermenge angerührte Stärke werden mit $^1/_2$ kg 50proz. oder 1 kg 20proz. Flußsäure in der Weise verzuckert, daß man die angegebene Menge Flußsäure in 10 Liter Wasser verteilt, die eine Hälfte im Konvertergefäße zum Sieden erhitzt, die andere Hälfte zu der aufgerührten Stärke mischt und diese Mischung gleichmäßig zufließen läßt, ohne das Kochen zu unterbrechen, und schließlich unter 1 Atm. Druck zu Ende verzuckert. Die Flußsäure wird durch kohlensauren Kalk entfernt und das durch Schlammpressen abfiltrierte Fluorcalcium wieder zur Herstellung von Flußsäure verwendet. Der erhaltene *Zuckersirup* ist ungewöhnlich rein und enthält nur 10 Proz. der sonst im Stärkezucker enthaltenen Aschenmenge. In der Asche kann nicht einmal spektralanalytisch Fluorcalcium nachgewiesen werden. *Sd.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Zusammensetzung des Albumens des Johannisbrotsamens; Bildung von Galactose und Mannose durch Hydrolyse[2]). — Die Samen des Johannisbrotes bestehen aus einem gelblichen Keimlinge mit abgeplatteten Kotyledonen, der auf jeder Fläche mit einer Haube von hornigem, beinahe durchsichtigem Albumen bedeckt ist; das alles ist in ein dickes, kastanienbraunes Episperm eingeschlossen. Beim Einweichen der Samen in Wasser schwellen die einzelnen Teile ungleichmäßig an; man kann sie dann voneinander trennen; insbesondere ist das Albumen leicht zu isolieren. Dasselbe wurde von Effront[3]) zuerst untersucht. Durch Auskochen mit Wasser erhielt er daraus das gummiartige *Carubin* $C_6H_{10}O_5$ und durch Hydrolyse des letzteren eine neue Hexose, die *Carubinose*. Nach Marlière[4]) soll das Carubin bei der Hydrolyse eine Mischung von Dextrose, Lävulose und Galactose liefern, während Alb. van Ekenstein[5]) aus dem nämlichen Produkt kristallisierte *Mannose* abschied. Die Verfasser erhitzten das Albumen der Johannisbrotsamen mit 4proz. Schwefelsäure anderthalb Stunden lang auf 110°, wobei nur ein Achtel bis ein Siebentel der Trockensubstanz ungelöst blieb. Nach Ausfällung der Schwefelsäure

---

[1]) Patentbl. 20, 672. — [2]) Compt. rend. 129, 228—231; J. Pharm. Chim. [6] 10, 153—160. — [3]) JB. f. 1897, S. 1533 f. — [4]) La Cellule 13, 7. — [5]) JB. f. 1897, S. 1535.

wurde die eingedampfte Flüssigkeit durch Behandlung mit Alkohol gereinigt. Durch Zusatz von $^1/_5$ Vol. Äther zur alkoholischen Lösung wurde *Galactose* ausgefällt, während das Filtrat davon hauptsächlich *Mannose* enthielt, die aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur als Hydrazon abgeschieden werden konnte. Beide Zucker wurden kristallisiert erhalten. Die Galactose schmilzt bei 163,5°, besitzt gleich nach der Auflösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25} = + 133^\circ$, nach acht Stunden + 78,9° und liefert bei der Oxydation die richtige Menge Schleimsäure. Die Mannose wurde aus ihrem Hydrazon nach Herzfelds Methode[1]) frei gemacht. Sie schmilzt bei 132 bis 133°. In frisch bereiteter Lösung linksdrehend, nahm sie nach 100 Minuten die konstante Drehung $[\alpha]_D = + 14,2^\circ$ an[2]). *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Zusammensetzung des Albumens des Johannisbrotsamens[3]). — Durch möglichst quantitative Versuche überzeugten sich die Verfasser, daß *Mannose* und *Galactose* die einzigen Zuckerarten sind, welche bei der gemäßigten Hydrolyse des genannten Sameneiweißes entstehen. Das Zuckergemenge enthält 4 Tle. Mannose auf 1 Tl. Galactose. Der durch verdünnte Säure nicht hydrolysierbare Rückstand wurde mit konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und lieferte nach dem Verdünnen beim Kochen fast ausschließlich Mannose. Die Kohlenhydrate des untersuchten Sameneiweißes bestehen sonach aus einem Gemenge von Anhydriden der Mannose und Galactose (*Mannanen* und *Galactanen*) in mehr oder weniger kondensiertem Zustande. Ein großer Teil der Mannane und sämtliche Galactane sind als Hemicellulose vorhanden und werden durch verdünnte Schwefelsäure in Lösung gebracht; der Rest des Mannans ist im Zustande der Mannocellulose. Vielleicht ist noch eine kleine Menge Dextrocellulose in den Zellwänden vorhanden. Jedenfalls könnte das Albumen der Johannisbrotkörner mit Vorteil zur Bereitung von kristallisierter Mannose verwendet werden, da der leicht umwandelbare Teil desselben 40 bis 50 Proz. Mannose gibt. *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Keimen des Johannisbrotsamens; Erzeugung von Mannose durch ein lösliches Ferment[4]). — Die Beobachtung von Effront[5]), daß beim Keimen der Johannisbrotkörner (oder auch der vorher isolierten Keim-

---

[1]) JB. f. 1895, S. 1319. — [2]) Van Ekenstein, JB. f. 1895, S. 1310; f. 1896, S. 1615. — [3]) Compt. rend. 129, 391—393. — [4]) Daselbst, S. 614—616. — [5]) JB. f. 1897, S. 1534.

linge) ein lösliches Ferment entsteht, welches das Sameneiweiß in Zucker überführt, wird bestätigt. Bei mehrwöchentlicher Einwirkung des Fermentes auf das Albumen unter günstigen Bedingungen wurde ein Gemenge von 4 Tln. *Mannose* und 1 Tl. *Galactose* erhalten. Da Speichel auf das hornige Albumen nicht wirkt, scheint das neue Ferment von Diastase verschieden zu sein.

O. H.

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Bestimmung der Mannose in Gegenwart anderer Zucker [1]). — Durch ihre Untersuchung des Sameneiweißes der Johannisbrotkörner [2]) wurden die Verfasser zur Prüfung der Frage geführt, in welchem Maße die *Mannose* als *Phenylhydrazon* bestimmt werden könne. Es ergab sich, daß die Gegenwart von anderen Kohlenhydraten (Arabinose, Galactose, Maltose, Dextrin) das Resultat nicht wesentlich beeinflußt. Dieses ist hinlänglich genau, wenn man die Mischung mit Phenylhydrazinacetat 8 bis 12 Stunden bei niedriger Temperatur (+ 10°) stehen läßt, und wenn die Lösung 3 bis 6 Proz. Mannose enthält. Bei geringerer Konzentration hat man zu dem Gewicht des Hydrazons 0,04 g für je 100 ccm Lösung zu addieren.

O. H.

C. A. Lobry de Bruyn. Ein Ammoniakderivat der Fructose [3]). — Das kristallisierte *Ammoniakderivat der Fructose* ist im Gegensatz zu den entsprechenden Abkömmlingen der anderen Zuckerarten [4]) eine sehr beständige Verbindung und unterscheidet sich von den übrigen Osaminen auch dadurch, daß die Einwirkung des Ammoniaks nicht bloß unter Abscheidung von 2 Mol. Wasser, sondern auch unter Verlust von 2 At. Wasserstoff verläuft. $C_6H_{12}O_6 + NH_3 = C_6H_9NO_4 + 2H_2O + 2H$. Man löst 100 bis 150 g kristallisierten Fruchtzucker in $^1/_2$ Liter ammoniakalischem Methylalkohol auf und läßt die Lösung einige Monate lang stehen. Sie färbt sich allmählich braungelb und scheidet langsam entweder amorphe Kügelchen oder kristallinische Blättchen ab. Langsamer Luftzutritt und die Verdunstung des Ammoniaks begünstigen die Bildung des Niederschlages. Die Ausbeute ist nicht groß; 100 g Zucker geben 20 g Rohprodukt. Aus der inaktiven, sirupartigen, der Glutose [5]) ähnlichen Mutterlauge konnten andere kristallisierte Reaktionsprodukte nicht gewonnen werden. Die braungelben Ausscheidungen werden durch Umkristallisieren aus

---

[1]) Compt. rend. **129**, 339—341; J. Pharm. Chim. [6] **10**, 206—209. — [2]) Siehe vorstehende Referate. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 72—76. — [4]) JB. f. 1895, S. 1295, 1306; f. 1896, S. 169. — [5]) JB. f. 1897, S. 1465, 1468.

Wasser und Entfärben mit Tierkohle gereinigt. Die *Verbindung* $C_6H_9NO_4$ bildet dann dünne, weiße Blättchen, welche sich zwischen 210 und 220° schwärzen und sich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser auflösen. Eine bei 15° gesättigte Lösung enthält 0,085 g in 10 ccm. Die Lösung ist linksdrehend; $[\alpha]_D = -75°$. Die Verbindung ist nicht basisch; sie wird beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht zersetzt und reagiert nicht mit salpetriger Säure; auch liefert sie kein Osazon. Jedoch reduziert sie Fehlingsche Lösung in der Wärme, und durch Behandlung mit Natriumamalgam wird das Ammoniakderivat selbst reduziert. Beim Erwärmen der Fructose-Ammoniakverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder Zinkchlorid entsteht ein *Tetracetat* $C_6H_5NO_4(COCH_3)_4$, eine weiße, kristallinische Verbindung, welche bei 174° schmilzt, sich in Alkohol und Chloroform löst und in letzterem Lösungsmittel das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -6,7°$ besitzt. *O. H.*

Polysaccharide.

Pottevin. Über Isomaltose[1]). — Die *Isomaltose* von Brown und Morris ist als ein Gemenge von Maltose und Dextrin aufzufassen. Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte des Maltosazons (206°) und des Isomaltosazons (250°), sowie die Verschiedenheit ihrer Kristallformen sind nicht beweisend für die Existenz des Isomaltosazons. Gemische von Maltose mit wenig Dextrin gaben auch Osazone, deren Kristallformen und Schmelzpunkte von demjenigen des reinen Maltosazons erheblich abweichen. *Kühn.*

Arminius Bau. Über kristallisierte Melibiose[2]). — Verfasser gewinnt *Melibiose* durch Vergärung von Melitriose [Raffinose][3]) in steriler Lösung mit einer Reinkultur von Oberhefe (Typus O. F.). Die resultierende, Melibiose enthaltende Lösung wird mit Tierkohle entfärbt, zum Sirup eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit Äther gefällt. Aus der auf 0° abgekühlten Lösung des Niederschlages in Alkohol von 70 Gew.-Proz. fällt auf Zusatz von kaltem Barytwasser und von kaltem Alkohol von 92 Proz. die Baryumverbindung der Melibiose nieder, aus welcher durch Zerlegen mit Kohlensäure oder Schwefelsäure die Melibiose gewonnen wird. Zur Reindarstellung wird

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur 13, 796—800. — [2]) Wochenschr. Brauerei 16, 397—400. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1350.

das Filtrat unter 80° C zum Sirup eingedampft und mit soviel Alkohol von 92 Proz. versetzt, daß eine Lösung mit etwa 70 Proz. Alkohol entsteht. Man fällt jetzt unvollständig mit Äther und gießt die Lösung vom sirupösen Niederschlage ab. In der Lösung wie im Niederschlage bilden sich nach längerer Zeit Kristalle, welche durch Umkristallisation gereinigt werden. Ferner wurde mit Essigsäure hydrolisierte Melitriose vorsichtig eingedampft und mit Kristallen von Melibiose geimpft. Nach einigen Wochen kristallisierte Melibiose aus, welche vom d-Fructosesirup abgepreßt und umkristallisiert wurde. Sie läßt sich am leichtesten aus wenig Wasser umkristallisieren, wenn Erhitzen über 80° vermieden wird; auch aus Alkohol von 78 Proz. kann sie, namentlich nach dem Verimpfen mit einigen Kristallen reiner Melibiose, kristallinisch gewonnen werden. Ihre Kristalle sind luftbeständig, lösen sich leicht in Wasser und Methylalkohol, weniger leicht in Äthylalkohol, fangen schon bei 80° an sich zu zersetzen und schmelzen nach vorheriger Sinterung unvollsändig bei 84 bis 85°. Sie enthalten 2 Mol. Kristallwasser und gehören dem monoklinen System an. Das spezifische Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D^{20} = + 129,38^0$. Melibiose reduziert Fehlingsche Lösung nur 92 bis 95 Proz. so stark wie Maltose und wird durch Oberhefe nicht angegriffen; Unterhefe zerlegt sie in d-Glucose und d-Galactose.
Kühn.

C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein. Wirkung der Alkalien auf die Zucker. VI. Maltose, Lactose und Melibiose[1]). — Wenn man 10 g *Maltose*, in 50 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm Normalkalilauge drei Stunden lang auf 100° erwärmt, so verschwindet die alkalische Reaktion. Es hat sich dann *Glucose* und durch Umwandlung derselben unter dem Einfluß des Alkalis *Mannose* gebildet. Nach dem Vergären der Lösung bleibt ein stark rechtsdrehender Rückstand mit $[\alpha]_D > 100^0$, dessen Reduktionsvermögen ungefähr die Hälfte von demjenigen der Glucose beträgt. Dieser unvergärbare Rückstand ist wahrscheinlich ein *Glucoseanhydrid*; denn bei der Behandlung mit verdünnten Säuren geht er in Glucose über. Wenn *Milchzucker* auf gleiche Art mit Alkali behandelt wird, so bildet sich *Galactose*, ein wenig *ψ-Tagatose* als ihr Umwandlungsprodukt und wahrscheinlich ebenfalls *Glucoseanhydrid*. Auch Bleihydroxyd erzeugt nur Galactose und keine Glucose. *Melibiose* verhält sich der Kalilauge und dem Bleihydroxyd gegenüber wie Milchzucker.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 147—149; vergl. JB. f. 1896, S. 985.

Die Zersetzung des Milchzuckers in Galactose und Glucoseanhydrid steht nach der Ansicht der Verfasser in Widerspruch mit der Lactoseformel von E. Fischer[1]), weshalb sie vermuten, daß der Milchzucker durch das Alkali zunächst in eine tautomere Form umgewandelt werde[2]). *O. H.*

E. Schulze. Über die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzen, über seine physiologische Rolle und über lösliche Kohlenhydrate, die ihn begleiten. 2. Abhandlung[3]). — Bei den neueren Versuchen wurde der *Rohrzucker* ebenso wie früher aus den weingeistigen Extrakten mit Strontiumhydroxyd abgeschieden. Jedoch wurden nunmehr die abfiltrierten, ausgewaschenen und abgepreßten Niederschläge eine Viertel- bis eine halbe Stunde lang mit Strontianlösung ausgekocht und heiß filtriert. Man erhält so einen „Strontianniederschlag“ und ein „Strontianfiltrat“. Ersterer enthält den Rohrzucker und noch andere Kohlenhydrate als Strontiumverbindungen. Das Strontianfiltrat ist frei von Rohrzucker, enthält aber meistens andere Kohlenhydrate. Aus beiden Fraktionen wird das Strontium mit Kohlensäure entfernt, das Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert und auf zweckmäßige Weise mit Weingeist weiter behandelt. Auf solche Art wurde *Rohrzucker* abgeschieden aus den Samen von Pinus Cembra, Pinus maritima, Picea excelsa, Phaseolus multiflorus, aus den Kotyledonen keimender Samen von Phaseolus multiflorus (über dreimal soviel als aus den ungekeimten Samen), aus den Spindeln unreifer Maiskolben, in geringer Menge aus grünen Pflanzen von Avena sativa und Lolium italicum, sowie durch einfaches Ausziehen mit Alkohol und Abscheiden mit Äther aus dem Endosperm der Keimpflanzen von Ricinus communis. Bezüglich der Ansichten des Verfassers über die Rolle des Rohrzuckers in den Pflanzen kann auf das Referat über die erste Abhandlung verwiesen werden. — In dem Extrakt aus den Samen von Picea excelsa fand sich noch ein anderes, in starkem Weingeist fast unlösliches *Kohlenhydrat* mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 105,4^{\circ}$; es reduziert nach dem Erhitzen mit Salzsäure die Fehlingsche Lösung und liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure 29,2 Proz. Schleimsäure. Ein ähnliches Kohlenhydrat wurde aus den Samen von Pinus maritima gewonnen. In den Samen der Feuerbohne ist ebenfalls ein die Fehlingsche Lösung erst nach der Hydrolyse reduzierendes

[1]) JB. f. 1893, S. 863. — [2]) Vergl. Schmöger, JB. f. 1880, S. 1023; f. 1881, S. 984; f. 1892, S. 2462; Tanret, JB. f. 1896, S. 168. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 267—291; 1. Abhandlung s. JB. f. 1895, S. 1325.

Kohlenhydrat mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 110^0$ enthalten, das mit Salpetersäure über 25 Proz. Schleimsäure gab. In den Kotyledonen der Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus konnte dieses Kohlenhydrat nicht aufgefunden werden; es war also während der Keimung umgewandelt worden. Aus grünen Haferpflanzen wurde in großer Menge die von Schulze und Frankfurt[1]) früher in Roggenpflanzen aufgefundene *Secalose* abgeschieden, die auch in Lolium italicum enthalten zu sein scheint. *O. H.*

H. A. Weber. Das Licht als Faktor bei der Zuckererzeugung[2]). — Verfasser bespricht die Versuche, den Zuckerbedarf der Vereinigten Staaten durch Anbau von Zuckerrüben im Inland zu decken. Da die Zuckerproduktion durch die Rübe auf dem Felde hauptsächlich von der Dauer und Intensität der Belichtung abhängt, so seien solche Gegenden auszuwählen, die bei genügender Bodenfeuchtigkeit während der Wachstumszeit der Rübe andauernd klares Wetter haben. Auch verdienen höhere Breiten mit längeren Sommertagen den Vorzug. *O. H.*

W. Herzog. Einige Kobaltverbindungen der Saccharose und Glucose[3]). — Bei der Prüfung der von Papasogli und Dupont[4]) angegebenen Reaktionen zur Unterscheidung von Rohrzucker und Traubenzucker mit Kobaltlösung und Natronlauge findet Verfasser, daß diese Reaktionen für einen sicheren Nachweis der beiden Zuckerarten zu wenig prägnant sind. Jedenfalls könne man mittels der Farbenreaktion nicht Saccharose neben Glucose nachweisen. Wenn man Rohrzuckerlösung mit größeren Mengen Kobaltsalz und dann mit Alkali versetzt, so entsteht ein violetter Niederschlag, der alsbald eine blaue und später dunkelgrüne Färbung annimmt. Die Farbenveränderung rührt wahrscheinlich von einer Zersetzung her. Aus den Eigenschaften des Niederschlages folgert Verfasser, daß derselbe kein Kobaltsaccharosat sei, sondern ein *Doppelsalz von Alkalisaccharosat mit dem angewandten Kobaltsalze.* Ammoniak gibt in einer mit Kobaltsalz versetzten Rohrzuckerlösung einen violetten Niederschlag, der sich alsbald wieder auflöst; die entstehende violette Lösung ist sehr beständig. — Glucose gibt mit Kobaltsalz und Kali- oder Natronlauge einen im ersten Augenblick violetten, dann aber bleibend dunkelblauen Niederschlag, vermutlich ebenfalls ein *Doppelsalz von Alkaliglucosat*

---

[1]) JB. f. 1884, S. 1127. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 53—59. — [3]) Chemikerzeit. 23, 627—628. — [4]) JB. f. 1895, S. 3013.

mit Kobaltsalz. Freies Kobalthydroxydul verbindet sich direkt weder mit Rohrzucker noch mit Traubenzucker[1]). *O. H.*

K. Ulsch. Einige Beobachtungen bei der Elektrolyse von Rohrzuckerlösungen[2]). — Verfasser versuchte, den *Rohrzucker* in schwefelsaurer oder in alkalischer Lösung durch *Elektrolyse*, d. h. durch Oxydation an der Anode, vollständig zu *Kohlensäure* und *Wasser* zu verbrennen. Bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure ging die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam und unvollständig von statten; die Elektrolyse mußte zuletzt noch anderthalb Stunden lang bei 100° ausgeführt werden, um 63 Proz. des Kohlenstoffs in Kohlendioxyd zu verwandeln. Wenn neben der Schwefelsäure noch Manganosulfat als Sauerstoffüberträger zugesetzt wurde, entstanden 98 Proz. der theoretischen Kohlensäuremenge. In einer mit Kalilauge versetzten Zuckerlösung wurden 96,6 Proz. des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd verbrannt; als die Flüssigkeit dann mit Schwefelsäure angesäuert und die Elektrolyse fortgesetzt wurde, stieg die Menge der Kohlensäure auf 99 Proz. Stets blieb aber ein kleines Defizit, das auch durch Behandlung der Reaktionsflüssigkeit mit Übermangansäure nicht gedeckt werden konnte. Als eine mit Barytwasser versetzte Zuckerlösung bei 80° während $4^1/_2$ Stunden der Elektrolyse unterworfen wurde, entstanden direkt 94,3 Proz. der berechneten Menge Kohlensäure; die übrigen 5,7 Proz. wurden durch Oxydation des Rückstandes mit Übermangansäure erhalten und auf diese Weise die beabsichtigte, vollständige Verbrennung zu Ende geführt. *O. H.*

Harvey W. Wiley. Einfluß der Temperatur auf die spezifische Drehung des Rohrzuckers und Methode, die Ablesungen an Polariskopen mit Quarzkeilkompensation danach zu korrigieren[3]). — Die in offiziellem Auftrag ausgeführten Untersuchungen des Verfassers wurden mit einem von Schmidt und Haensch gefertigten Halbschattensaccharimeter mit doppelter Quarzkeilkompensation und dreiteiligem Gesichtsfeld angestellt. Alle Bestimmungen wurden mit dem nämlichen Zucker ausgeführt, welcher zu 50 proz. Sirup aufgelöst und durch Quecksilberchlorid gegen Zersetzung geschützt war. Das doppelte Normalgewicht dieser Lösung wurde für jede Bestimmung abgewogen und in einer Mohrschen Flasche, welche bei 17,5° 100,23 ccm enthielt, verdünnt. Die polariskopische Beobachtung geschah bei derselben Temperatur (von 4 bis 40°), bei der die Lösung hergestellt war.

---

[1]) Vergl. Chapman, JB. f. 1891, S. 2174. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 539—541. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 568—596.

Auf Grund der Beobachtungen wird eine ausführliche Tabelle berechnet für die Korrektion der abgelesenen Ventzke-Grade, wenn die Ablesung bei einer anderen, zwischen 4 und 40° liegenden Temperatur, als der Normaltemperatur 17,5° gemacht wurde. Als mittlere Korrektion für 1° C ergibt sich 0,0314° V. Darin sind aber enthalten die Einflüsse, welche 1. die Veränderungen im Rauminhalte der Maßflasche, 2. in der Länge der Beobachtungsröhre, 3. in dem Konzentrationsgrad der Lösung, 4. in dem Rotationsvermögen der Quarzkeile ausüben, neben 5. dem Einfluß der Temperatur auf das Rotationsvermögen des Zuckers selbst. Die Untersuchung ergibt, daß die Konzentration der Zuckerlösung in den hier vorkommenden Grenzen keinen Einfluß ausübt. Der Betrag der unter 1, 2 und 4 angeführten Störungen wird sorgfältig ermittelt und durch Formeln ausgedrückt. Wenn l die Länge der Röhre bei 17 5°, l_t bei der Beobachtungstemperatur, C und C_t den Inhalt der Maßflasche bei den gleichen Temperaturen, Q_t die Drehung bei t^0 einer Quarzdicke, welche bei 17,5° C 1° Ventzke entspricht, endlich P_t die abgelesene Drehung in Ventzke-Graden bedeutet, so ist die korrigierte Ablesung:

$$P = \frac{l\, P_t\, C_t\, Q_t}{l_t\, C}.$$

Wird diese Korrektion von dem oben angegebenen gemischten Werte 0,0314° V. abgezogen, so bleibt für den Einfluß von 1° Temperatursteigerung auf die reine Zuckerlösung selbst eine Drehungsabnahme von 0,014 94° V. oder 0,005 172 Winkelgraden bei Benutzung des Umrechnungsfaktors 0,3462. Das spezifische Drehungsvermögen für eine bestimmte Temperatur kann aus der Saccharimeterablesung bei der nämlichen Temperatur nach der Formel:

$$[\alpha]_D^t = \frac{0{,}3462\ P_t\ V_t\ Q_t}{26{,}0639\ l_t}$$

berechnet werden, worin V_t der Inhalt der Maßflasche bei der Beobachtungstemperatur in wahren Kubikcentimetern, 26,0639 g das Gewicht des aufgelösten Zuckers im luftleeren Raum ist und die übrigen Zeichen die oben erwähnte Bedeutung haben. Die spezifische Drehung des untersuchten Zuckers betrug bei 4° C 66,657° und bei 40° C 66,299°. Die Temperatur übt also einen merklichen Einfluß auf das Rotationsvermögen des Zuckers aus; für jeden Grad Temperatursteigerung nimmt das Drehungsvermögen im Durchschnitt um 0,009 94° ab. Andrews fand 0,0114, Schönrock 0,0144; das Mittel aus allen drei Werten ist 0,011 91.

Es scheint übrigens, daß der Wert der Drehungsänderung für einen Grad Temperaturdifferenz bei verschiedenen Ausgangstemperaturen ungleich groß ist. *O. H.*

E. Mascart und H. Bénard. Über das Rotationsvermögen des Zuckers[1]). — Auch diese Untersuchung wurde in amtlichem Auftrage ausgeführt, um das (französische) Normalgewicht[2]) für die Zuckerbestimmung im Saccharimeter neu zu fixieren. Die Verfasser untersuchten zu diesem Zwecke unter Berücksichtigung der notwendigen Korrektionen das spezifische Drehungsvermögen für Natriumlicht einer wässerigen Lösung, welche 15 bis 20 g Zucker in 100 ccm enthielt. Die Beobachtungen wurden mit einem Polarimeter von Pellin ausgeführt. Das benutzte Natriumlicht mußte zur Absorption von fremden Strahlen eine Kristallplatte von Kaliumbichromat und eine solche von Nickelsulfat passieren. Bei manchen Versuchen wurde zur weiteren Reinigung des Lichtes noch die Interferenz zu Hilfe genommen, indem vor dem Polarisator ein Nicol und eine etwa 2 mm dicke, parallel zur Achse geschliffene Quarzplatte in solcher Weise angebracht wurden, daß nur der Strahl *D* in den Polarisator gelangte. Durch letztere Vorrichtung konnte die störende Färbung der beiden Felder fast vollständig zum Verschwinden gebracht werden. Mit dem so ausgerüsteten Apparate wurde die Drehung des Quarzes bei 15° für 1 mm Dicke zu 21,73° bestimmt. Obwohl dieser Wert mit anderen neuen Beobachtungen übereinstimmt, halten es die Verfasser doch für unzweckmäßig, den älteren, dem französischen Normalgewicht zugrunde gelegten Wert 21,67° zu verlassen. Sie geben also die Beziehung zum Quarz auf und nehmen als Normalgewicht diejenige Zuckermenge, welche in 100 ccm Lösung im 2 dm-Rohr 21,67° dreht. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen die Zuckerlösungen frisch bereitet sein; denn sie verändern sich schnell und zeigen nach einigen Tagen schwächere Drehung. Das Drehungsvermögen steigt ein wenig mit fallender Konzentration; aber diese Änderung ist für Konzentrationen von 10 bis 20 g sehr gering und ist nicht mit Genauigkeit bestimmt worden. Als Resultat der Untersuchungen geben die Verfasser das spezifische Drehungsvermögen des Zuckers bei 20° für Lösungen, welche bei 20° ungefähr 16 g Zucker in 100 ccm enthalten, zu 66,54° an. Das Normalgewicht beträgt 16,284 g unter der Voraussetzung, daß die Wägungen auf den leeren Raum reduziert werden, und 16,291 g,

---

[1]) Ann. chim. phys. [7] 17, 125—144. — [2]) Vergl. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 333.

wenn dies nicht geschieht. Letzterer Wert wurde in der abgekürzten Form 16,29 g offiziell angenommen. *O. H.*

A. Herzfeld. Über den Einfluß der Temperatur auf die Angaben der Saccharimeter [1]). — Um bei der Polarisation genaue Resultate zu erhalten, muß die Temperatur in dem Arbeitsraume mindestens drei Stunden konstant gewesen sein. Es ist wichtig, im Laboratorium bestimmte Normaltemperaturen einzuhalten, bei welchen die analytischen Operationen auszuführen und auch die zur Kontrolle des Polarisationsapparates dienenden Quarzplatten durch bekannte Zuckerlösungen einzustellen sind. *Kühn.*

M. Buisson. Neues Verfahren zur Entfärbung stark gefärbter Zuckerlösungen für die optische Bestimmung [2]). — Verfasser benutzt zur Entfärbung Kaliumpermanganatlösung (5 bis 6 g im Liter). 50 ccm einer 20 proz. Zuckerlösung werden in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht, tropfenweise mit 10 proz. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion und dann mit 2 bis 30 ccm obiger Permanganatlösung versetzt; nach Verlauf von zehn Minuten fügt man einige Kubikcentimeter Bleiessig hinzu, füllt bis zur Marke auf und filtriert. Das Filtrat muß strohgelb sein; wenn es farblos ist, so ist Zuckerverlust zu befürchten und der Verlust mit weniger Permanganat zu wiederholen. *Kühn.*

F. W. Haußmann. Die Inversion des Rohrzuckers in offizinellen Sirupen [3]). — Von den in den Vereinigten Staaten Nordamerikas offizinellen Sirupen zersetzen sich diejenigen, welche freie unorganische Säuren enthalten, sehr rasch, indem der Rohrzucker invertiert wird. Dann kristallisiert häufig Glucose aus, und der Sirup färbt sich braun durch Huminsubstanzen, welche aus der Lävulose entstehen. Bei den Sirupen mit organischen Säuren findet die Inversion langsamer und unvollständiger statt; Braunfärbung wurde hier nicht beobachtet. Säurefreie Sirupe erleiden keine merkliche Inversion. *O. H.*

R. Bodmer, Norman Leonard und H. M. Smith. Die Analyse von Golden Sirup [4]). — Der „Goldsirup“ soll ausschließlich aus unvollständig invertiertem Rohrzucker bestehen und deshalb nur Rohr- und Invertzucker, Wasser, Aschenbestandteile und kleine Mengen organischer Verunreinigungen enthalten. Vielfach werden unter dem angegebenen Namen aber Mischungen von Rohrzuckersirup mit Glucosesirup verkauft. Man analysiert die-

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 1899, S. 1—20. — [2]) N. Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 41, 218—220. — [3]) Pharm. J. 63, 220—222. — [4]) Analyst 24, 253—257.

selben durch Bestimmung des Wassers (aus dem spezifischen Gewicht einer 10 proz. Lösung), der Asche, der Polarisation und des Reduktionsvermögens. Letzteres wird a) in der ursprünglichen Lösung, b) nach Inversion des Rohrzuckers allein, c) nach vollständiger Hydrolyse auch der Maltose und des Dextrins ermittelt. Die quantitative Bestimmung des Dextrins durch Ausfällen mit Alkohol fanden die Verfasser unausführbar. *O. H.*

Alex. K. Miller und J. P. Potts. Bemerkungen über die Analyse einiger Zuckersirupe[1]). — Die von Bodmer, Leonard und Smith[2]) empfohlene Methode zur quantitativen Analyse von Gemischen aus Rohrzuckersirup und Traubenzuckersirup geht von der Voraussetzung aus, daß beide Siruparten in unvermischtem Zustande eine konstante Zusammensetzung besitzen. Das ist aber nicht der Fall, und deshalb kann man aus solchen Untersuchungen nur qualitative, aber keine quantitativen Schlüsse über die Verfälschung ziehen. Zur qualitativen Prüfung bestimmen die Verfasser die Drehung vor und nach der Inversion des Rohrzuckers. Aus der Differenz berechnet man den Gehalt an Rohrzucker und dann dessen Drehung. Wird letztere von der ursprünglichen abgezogen, so bleibt bei unverfälschtem Rohrzuckersirup die Linksdrehung des Invertzuckers übrig. Da aber auch in unvermischtem Sirup die Glucose gegenüber der Lävulose vorherrschen kann, so läßt selbst eine resultierende geringe Rechtsdrehung noch nicht notwendig auf Zusatz von Glucosesirup schließen. Das ist nur bei starker Rechtsdrehung der Fall. Im Zweifel bestimmt man noch die Drehung nach der Gärung, wobei das im Glucosesirup stets enthaltene stark rechtsdrehende Dextrin zurückbleibt. *O. H.*

Edwin Dowzard. Bestimmung des Rohrzuckers in Gegenwart von Milchzucker[3]). — Die Methode gründet sich darauf, daß wohl der Rohrzucker, nicht aber der Milchzucker durch Citronensäure invertiert wird. Die optische Drehung vor und nach der Inversion mit Citronensäure wird bestimmt. Bei reinem Milchzucker tritt keine Änderung ein; wenn Saccharose zugegen ist, geht die Drehung herunter, und aus der Differenz kann man den Rohrzuckergehalt der untersuchten Probe berechnen. *O. H.*

G. Possetto. Rasche Bestimmung von Zucker in Fettsubstanzen[4]). — Verfasser schüttelt das mit Zucker verfälschte Fett, z. B. Degras (10 g), in einem 250 ccm-Kölbchen mit siedendem Wasser, füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, entfernt

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 1091—1093. — [2]) S. vorstehendes Referat. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 371—372. — [4]) Giorn. Farm. Chim. 49, 433—435.

durch eine rasche Bewegung des Kölbchens die Hauptmenge des oben schwimmenden Fettes und bestimmt in einem aliquoten Teile des wässerigen Filtrates den Zucker in gewöhnlicher Weise. Auf gleiche Art läßt sich auch in Schokolade, Waffeln u. s. w. der Gehalt an Zucker ermitteln. *Kühn.*

A. Emmerling u. H. Wehnert. Untersuchung der Melassefuttermittel[1]). — Der Zucker und die anderen löslichen Bestandteile werden mit 50proz. Weingeist ausgezogen. In dem Extrakt bestimmt man Trockenrückstand a, Asche b und Stickstoff c, in Prozenten ausgedrückt. Dann ergibt sich der Zucker annähernd aus der Gleichung: $z = a - (b + c . 100/8)$. — In der Diskussion wird bemerkt, daß die Methode zu hohe Resultate liefere, weil die festen Bestandteile der Melassenfutter lösliche Stoffe an den wässerigen Weingeist abgäben. Dagegen wird eine von H. Neubauer[2]) ausgearbeitete Methode empfohlen, wonach die Melassenmenge aus dem spezifischen Gewicht einer wässerigen Lösung des Melassenfutters abgeleitet werden soll. *O. H.*

Otto Foerster. Zur Zuckerbestimmung in Melassefutter[3]). — Bei dieser Bestimmung darf das Volumen des unlöslichen Teiles nicht vernachlässigt werden, wenn die Resultate einigermaßen genau werden sollen. Man kann wohl eine Korrektion anbringen, die sich aber auf drei angenommene Werte gründet, nämlich den mittleren Wassergehalt der unlöslichen Grundmasse, ihr zu 1,5 angenommenes spezifisches Gewicht in wasserfreiem Zustande und den durchschnittlich 48 Proz. betragenden Zuckergehalt der Melasse. Statt dieses unsicheren Verfahrens empfiehlt Verfasser, dem Melassefutter den Zucker durch absoluten Alkohol mittels eines Sickelschen Extraktionsapparates zu entziehen. Der Boden dieses Apparates ist mit feinmaschigem Platindrahtnetz bedeckt, durch das die Zuckerlösung hindurchfließt. Nach längstens zwölf Stunden ist die Extraktion beendigt. Dann wird der Alkohol verjagt und der in Wasser gelöste Rückstand zur Polarisation, sowie nach der Inversion zur Prüfung mit Kupferlösung verwendet. *O. H.*

H. Jessen-Hansen. Über die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker[4]). — Die Versuche bilden die Fortsetzung der Kjeldahlschen Zuckerbestimmungsmethode. Zur Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker löst man 10,4 g Seignettesalz in

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 52, 250—254. — [2]) Daselbst 51, 421—439. — [3]) Chemikerzeit. 23, 196. — [4]) Compt. rend. des travaux du Laboratoire de Carlsberg 1899, S. 193.

15 ccm Natronlauge nach Kjeldahl, gibt 15 ccm Kupfersalzlösung und die zu analysierende Zuckerlösung hinzu, füllt mit Wasser zu 100 ccm und erhitzt im Wasserstoffstrome genau fünf Minuten im kochenden Wasserbade. Nach der Methode der kleinsten Quadrate hat Verfasser verschiedene, den vorhandenen Rohrzuckermengen entsprechende Gleichungen aufgestellt, aus welchen in einem Gemisch von Invertzucker und Rohrzucker die reduzierte Kupfermenge gefunden wird. Die Richtigkeit dieser Gleichungen wurde durch zahlreiche Proben bestätigt. Eine Tabelle gibt die den gefundenen Mengen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker. *Kühn.*

C. Hoitsema. Honiganalysen[1]). — Verfasser teilt zehn *Analysen* zweifellos unverfälschter *Honigsorten* von 1898 mit. Es wurden folgende Grenzwerte beobachtet: Spezifisches Gewicht bei 15° für eine Lösung von 1 Tl. Honig in 2 Tln. Wasser 1,102 bis 1,140; Wasser 8,3 bis 17,8 Proz.; Polarisation (nach König) — 3,0 bis — 9,1°; Asche 0,12 bis 0,34 Proz.; Pollen und Wachs 0,02 bis 0,46 Proz.; reduzierender Zucker 71,2 bis 74,4 Proz.; Rohrzucker 0,2 bis 2,6, bei einem Honig unbekannter Herkunft 6,4 Proz. *O. H.*

K. Andrlík. XXX. Kleinere Mitteilungen[2]). — a) Über die Löslichkeit des Eisenoxyds, der Tonerde und der Kieselsäure bei der Einwirkung von Zuckerlösungen auf den gewöhnlichen unreinen Ätzkalk. Beim Saturieren einer 10 proz. Raffinadelösung mit Kohlensäure bei 75° gehen aus zugesetztem rohem Ätzkalk geringe Mengen Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd in Lösung. Erheblich größere Mengen lösen sich bei längerer Einwirkung, z. B. von 24 Stunden, der Zuckerlösung auf den Ätzkalk selbst in der Kälte. Die gelösten Oxyde scheiden sich beim Eindampfen der Zuckersäfte als harte, schwer zu entfernende Krusten in den Verdampfapparaten ab. b) Über die Löslichkeit der in gebranntem Kalk enthaltenen Kalksilikate in Zuckerlösungen. Nach dem gewöhnlichen Verfahren der Bestimmung des freien Ätzkalkes im Saturationsschlamm durch Auslaugen mit einer Zuckerlösung erhält man beim Titrieren zu hohe Werte, weil auch basische Kalksilikate aus dem unreinen Kalkstein in Lösung gehen. c) Furfurol aus der Rübe und Melasse. Verfasser glaubt Methylfurfurol aus der Masse isoliert zu haben. Hieraus schließt er auf die Anwesenheit von Methylpentosanen in der Melasse. d) Analysen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 439—441. — [2]) Zeitschr. f. Zucker-Ind. Böhm. 23, 551—559.

einiger alter Sirupe. 30 Jahre alte Zuckersirupe waren vollständig invertiert und d-Glucose war auskristallisiert. e) Einige Ablagerungen aus Zuckerfabriken. Verfasser gibt die Analysen von vier verschiedenen Ablagerungen an den Heizröhren der Verdampfkörper an, ferner die Analysen von zwei Ablagerungen aus Dampfkesseln und von dem Schlamm aus einem Dicksaftfilter. Bezüglich der Einzelheiten wird auf das Original verwiesen. *Kühn.*

J. Weisberg. Versuche über die Einwirkung des Kalkes auf Zuckerlösungen [1]). — A. Einwirkung des Kalkes auf reine Zuckerlösung. Wenn eine reine oder schwach alkalische Zuckerlösung mit Kalkmilch behandelt wird, so findet, sofern der Kalkzusatz eine gewisse Grenze nicht überschreitet, selbst bei zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Zuckerfällung statt. Ist dagegen Pektin vorhanden, so tritt eine Polarisationsabnahme ein. B. Einwirkung des Kalkes auf Diffusionssäfte. Wirkt der Kalk bei einer Temperatur, welche derjenigen der Säfte beim Austritt aus der Batterie im Großbetriebe entspricht, ein, so tritt infolge von Saccharatbildung eine Polarisationsabnahme von durchschnittlich 0,16 Proz. Zucker ein. In der Kälte zeigen sich infolge der größeren Alkalinität größere Polarisationsabnahmen. Der gefällte Zucker findet sich als Saccharat im Kalkniederschlage. C. Einwirkung von Kalk- und Kohlensäuresaturation. Um die Menge des im Scheideschlamm verbleibenden Zuckers auf ein Minimum zu reduzieren, ist hohe Temperatur Hauptbedingung. D. Die unbestimmten Zuckerverluste während der Behandlung bei der Saturation. Bei normalem Arbeiten findet kein unbestimmbarer Verlust eines polarisierenden Körpers statt. Der scheinbar verlorene Zucker findet sich vollständig im Scheideschlamm als Saccharat wieder. *Kühn.*

M. Gonnermann. Die Dunkelfärbung der Rübensäfte [2]). — Aus seinen Untersuchungen zieht der Verfasser folgende Schlüsse: 1. In den Rübensäften enthaltene Enzyme spalten sowohl im Pflanzenkörper als außerhalb desselben *Tyrosin* unter Bildung von *Dioxyphenylessigsäure (Homogentisinsäure)*, welche dann durch den Sauerstoff der Luft kirschrot bis schwarz gefärbt wird. 2. Das hierzu erforderliche Tyrosin entsteht in den Rüben durch die katalytische Einwirkung der Enzyme auf Eiweißstoffe. 3. Dieser Umwandlungsprozeß bis zur Dioxyphenylessigsäure vollzieht sich bereits in geringem Maße in den Blattstielen, dann im

---

[1]) N. Zeitschr. Rübenzucker-Ind. 41, 220—229. — [2]) Chemikerzeit. 23, 213—215, 240—242.

Rübenkopf und in der Wurzel in den Treppenzellen der Saftbahnen. Wenn beim Zerschneiden oder Zerkleinern irgend welcher Art die Saftbahnen freigelegt werden, so nimmt die Dioxyphenylessigsäure die bekannte Färbung des dunklen Rübensaftes und Rübenbreies an. Je ungehinderter der Sauerstoff zutreten kann, desto schneller färben sich die Rübenteile. In einem indifferenten Gase oder in mineralsaurer Lösung färbt sich die Dioxydiphenylessigsäure nicht, sofort aber, wenn die Flüssigkeit alkalisch gemacht wird. — Zu bemerken ist, daß die angenommene Dioxyphenylessigsäure nicht isoliert wurde, und daß das Tyrosin eine Paraverbindung ist, die Homogentisinsäure ihre beiden Hydroxyle aber in 2,5-Stellung zur Seitenkette enthält, was Verfasser ganz unberücksichtigt läßt. *O. H.*

Stanislaus Epstein. Untersuchungen über das Dunkelwerden der Zuckerrübensäfte [1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers wird die Oxydation des Rübensaftes weder durch Pilze noch durch den Luftsauerstoff direkt hervorgerufen, sondern durch Sauerstoff übertragende Enzyme. Das von Bertrand als Muttersubstanz des Farbstoffes betrachtete Tyrosin, welches mit dem oxydierten Körper identisch sein soll, wird durch die oxydierenden Enzyme nicht verändert. Die Versuche zur Ermittelung der farbstoffbildenden Substanz verliefen resultatlos. *Kühn.*

N. Fradiß. Die Ozonisation der Zuckersäfte [2]). — Verfasser kommt aus seinen Versuchen zu folgenden Schlüssen: 1. Das Ozon kann auf den rohen Diffusionssaft reinigend einwirken, aber es wird die einfache oder doppelte Saturation nie ersetzen können. 2. Das Ozon vernichtet den eigentümlichen Geruch, welcher den Rübenzuckerprodukten anhaftet und wird ermöglichen, aus Dicksäften Erstproduktzucker von der Qualität des raffinierten Zuckers darzustellen. 3. Das Ozon wirkt entfärbend in sauren Lösungen, ohne den Zucker, wenigstens bei niederer Temperatur, anzugreifen. 4. Bei Gegenwart von Alkalien, besonders von Alkalicarbonaten, wird der Zucker durch Ozon zu Kohlensäure und Wasser verbrannt. 5. Die Anwesenheit von organischem Nichtzucker scheint die oxydierende Wirkung des Ozons auf den Zucker zu mäßigen. *Kühn.*

R. Stutzer und W. Wernekink in Güstrow. Vorscheideverfahren für Rohsaft. [D. R.-P. Nr. 102163] [3]). — Durch Behandeln des *Rübenrohsaftes* mit schwefliger Säure bei 45 bis 75°

---

[1]) Arch. Hyg. 36, 140—144. — [2]) Zeitschr. f. Zucker-Ind. Böhm. 23, 364—369. — [3]) Patentbl. 20, 388.

bis zur vollständigen Fällung des Eiweißes werden auch gleichzeitig organische Säuren aus ihren Salzen frei gemacht. Nun wird der Saft durch Baryt oder Kalk neutralisiert und der an sich schwer filtrierbare Niederschlag unter Zusatz von Kieselgur bei 80 bis 85° filtriert. *Sd.*

Louis Rivière in Paris. Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften durch Carbide der Erdalkalimetalle, besonders Calciumcarbid. [D. R.-P. Nr. 105 208][1]. — Durch Einbringen von Calcium-, Strontium- oder Baryumcarbid in die Säfte werden dieselben durch die Erdalkalien im Entstehungszustande gereinigt. Das als Nebenprodukt auftretende Acetylengas wird zur Beleuchtung benutzt. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Verzinkerei u. Eisenkonstruktion vorm. Jakob Hilgers in Rheinbrohl. Verfahren zur Herstellung von Kandis im luftverdünnten Raume. [D. R.-P. Nr. 104 324][2]. — Die mit der Zuckerlösung von 34 bis 39° Be gefüllten Kristallisationskästen werden bei einer Temperatur von 105° in einen luftdicht verschließbaren, liegenden Cylinder gebracht und nach zwei Stunden eine Luftverdünnung von 30 bis 40 ccm am Vakuummeter erzeugt. Die warme Luft wird abgesaugt und durch eine sich rasch bildende Kristallisationshaut das Verdampfen verhindert. Die Kristallisation ist in fünf bis sechs Tagen beendet und man erhält bis zu 10 Proz. mehr an *Kandis.* Da wegen Vermeidung der sonst üblichen, anhaltend hohen Temperaturen sich kein Invertzucker bildet, ist das aus den Mutterlaugen gewonnene Produkt dem ersten Produkte fast gleich. *Sd.*

Max Stenzel in Eichenbarleben bei Magdeburg. Verfahren zur Reinigung von Schleuderablaufsirup mittels Ätzkalk, Kohlensäure und schwefliger Säure. [D. R.-P. Nr. 105 320][3]. — Der mit gereinigtem Dünnsaft oder Wasser bis zur Dichte des Dicksaftes verdünnte *Ablaufsirup* wird unter Zusatz von 3 Proz. Ätzkalk von den anderen Säften des Fabrikbetriebes getrennt, stark gekocht und hierauf mit Kohlensäure und nach der Filtration mit schwefliger Säure saturiert. *Sd.*

Wilhelm Baur in New-York. Verfahren zur Verwertung des Scheideschlammes. [D. R.-P. Nr. 101 276][4]. — Anstatt des bekannten Verfahrens, den *Scheideschlamm* in Ziegel zu pressen und dann zu brennen, werden die Schlammbrocken aus den Filter-

---

[1]) Patentbl. 20, 938. — [2]) Daselbst, S. 914. — [3]) Daselbst, S. 938. — [4]) Daselbst, S. 166.

pressen in einer rotierenden Trommel, welche von Feuergasen durchstrichen wird, während des Trocknens durch rotierende Transportschaufeln zu Pulver zerkleinert und hierauf in einer feuerfest ausgefütterten, rotierenden Trommel zu Ätzkalk bezw. Ätzstrontian gebrannt. *Sd.*

Henri Gillot. Die Raffinose als Kohlenhydratnahrung des Aspergillus niger[1]). — Die Saccharose wird durch den Aspergillus niger zunächst invertiert und dann als Nahrungsmittel verbraucht; dabei entsteht als Zwischenprodukt Oxalsäure, die aber zuletzt auch verschwindet. Verfasser ersetzte in der Raulinschen Nährflüssigkeit den Kandiszucker durch Raffinose und fand, daß das Ferment des Aspergillus niger auch die Raffinose invertiert. Die Inversion bleibt nicht bei der Bildung von Fructose und Melibiose stehen, sondern letztere wird weiter in Glucose und Galactose gespalten. Die Raffinose wird vollständig aufgebraucht ungefähr in der gleichen Zeit, wie die nämliche Menge Rohrzucker. Als Zwischenprodukt entsteht auch hier *Oxalsäure.* *O. H.*

Charles und Georges Tanret. Über die Rhamninose[2]). — Das *Xanthorhamnin*, Glucosid der Früchte von Rhamnus infectoria, zersetzt sich unter dem Einfluß verdünnter Säuren nicht, wie man bisher geglaubt hat, nur in *Rhamnetin* und *Rhamnose*, sondern in diese beiden Stoffe und *Galactose.* Rhamnose und Galactose aber gehen selbst aus der Spaltung einer Triose, der *Rhamninose*, $C_{18}H_{32}O_{14}$, hervor, welche im Beginn der Hydrolyse des Xanthorhamnins entsteht. Durch Behandlung des letzteren mit sehr verdünnter Schwefelsäure kann man die Rhamninose nicht darstellen, wohl aber mit einem in den Gelbbeeren enthaltenen, bisher als Rhamnase bezeichneten Ferment[3]), das entsprechend seiner Wirkung richtiger *Rhamninase* genannt werden muß. Zu einer Lösung von 1 Tl. Xanthorhamnin in 15 Tln. Wasser fügt man 0,01 Tl. Rhamninase und erwärmt auf 45 bis 70°; es entsteht bald ein grünlichgelber Niederschlag, der sich bei der niedrigeren Temperatur nach zwei Tagen, bei der höheren nach einem Tage nicht mehr vermehrt. Das Filtrat davon wird zum Sirup eingedampft, mit 3 Tln. Wasser verdünnt, nochmals filtriert und wieder eingedampft, hierauf mit kochendem Essigäther ausgezogen, bis dieser das unangegriffene Xanthorhamnin nebst seinen löslichen Zersetzungsprodukten weggenommen hat

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 211—226. — [2]) Compt. rend. 129, 725—728; ausführlich Bull. soc. chim. [3] 21, 1065—1073. — [3]) Vergl. Stein, JB. f. 1868, S. 777; Liebermann und Hörmann, JB. f. 1879, S. 939.

und sich mit Eisenchlorid nicht mehr schwarz färbt. Dann wird die Lösung mit Tierkohle entfärbt, eingedampft und mit siedendem 95 proz. Alkohol aufgenommen. Nach dem Erkalten filtriert man abermals und dampft zur Trockne ein. Der Rückstand ist Rhamninose. Aus 100 g Xanthorhamnin erhält man statt der theoretischen 57 g kaum 40 g Rhamninose, weil einesteils die Wirkung des Fermentes unvollständig ist, anderenteils zwischen dem Xanthorhamnin und dem Rhamnetin noch neue Glucoside als Zwischenprodukte entstehen. Die Rhamninose ist bis jetzt noch nicht kristallisiert erhalten worden. Sie erweicht bei 135° und schmilzt bei 140° unter langsamer Zersetzung. Sie löst sich in Wasser nach jedem Verhältnis und schmeckt schwach süß; die Lösung dreht die Polarisationsebene nach links, $[\alpha]_D = -41°$. Die Rhamninose löst sich auch leicht in starkem Alkohol, bei 15° jedoch erst in 35 Tln. Eisessigsäure und ist unlöslich in Aceton und Essigäther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung so stark, wie ein Drittel ihres Gewichtes Glucose und wird von Bierhefe nicht vergoren. Invertin, Emulsin und die Diastasen von Aspergillus wirken nicht darauf ein. Sie gibt mit Phenylhydrazin weder ein unlösliches Hydrazon, noch ein solches Osazon. Durch Erwärmen mit 2,5 proz. Schwefelsäure auf 100° wird sie erst nach 3½ Stunden vollständig in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galactose gespalten. $C_{18}H_{32}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$. Der Schmelzpunkt der ganz reinen *Galactose* wird zu 170 bis 171° angegeben. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde die Rhamninose in ein *Octacetat* $C_{18}H_{24}O_6(C_2H_3O_2)_8$ übergeführt. Dieses ist unkristallisierbar, unlöslich in Wasser, erweicht bei 95° und schmilzt in kochendem Wasser. In alkoholischer Lösung hat es das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -30{,}87°$, in essigsaurer $-31{,}7°$. Bei der Behandlung der Rhamninose mit Benzoylchlorid und Natronlauge entstand ein untrennbares, amorphes Gemenge von *Benzoësäureestern.* — Wenn die Rhamninose in konzentrierter, wässeriger Lösung unter Eiskühlung mit Natriumamalgam behandelt wird, so nimmt sie zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in den nicht reduzierenden *Rhamninit* $C_{18}H_{34}O_{14}$. Dieser ist noch nicht ganz frei von Rhamninose und Barytsalz erhalten worden. Der Rhamninit hat ein höheres Drehungsvermögen als die Rhamninose, nämlich $[\alpha]_D = -57°$. Durch dreistündiges Erhitzen mit 2,5 proz. Schwefelsäure wird er in 2 Mol. *Rhamnose* und 1 Mol. *Dulcit* gespalten. $C_{18}H_{34}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{14}O_6$. Wird die wässerige Lösung des Rhamninits mit Baryt und Alkohol versetzt, so fällt eine ***Baryum-***

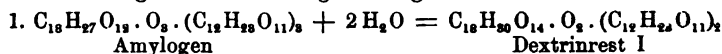
verbindung $C_{18}H_{34}O_{14}, 2BaO$, mit ammoniakalischem Bleiacetat die *Bleiverbindung*, $C_{18}H_{34}O_{14}, 4PbO$, aus. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium wurde anscheinend eine Mischung von *Nonacetat* und *Octacetat* erhalten. — Wenn die Rhamninose mit Salpetersäure oxydiert wird, so entsteht hauptsächlich Schleimsäure, bei sehr gemäßigter Einwirkung daneben Galactonsäure. Durch Bromwasser wird die Rhamninose zu *Rhamninotrionsäure* $C_{18}H_{32}O_{15}$ oxydiert. Nach geeigneter Reinigung bleibt beim Eindampfen der Lösung ein Gemenge dieser Säure mit ihrem Lacton zurück. Das Gemenge schmeckt süß und schwach sauer; nach dem Trocknen bei 100° schmilzt es bei 125° und hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -94,9°$. Das *Calciumsalz* $Ca(C_{18}H_{31}O_{15})_2$ und das *Baryumsalz* $Ba(C_{18}H_{31}O_{15})_2$ sind löslich und kristallisieren nicht. Durch neutrales oder basisches Bleiacetat wird die Säure nicht gefällt; mit Bleiacetat und Ammoniak entsteht ein *Niederschlag* von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{15}, 4PbO$. Die Rhamninotrionsäure reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Durch dreistündiges Erhitzen mit 2,5 proz. Schwefelsäure wird 1 Mol. Rhamninotrionsäure in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. *Galactonsäure* zerlegt. $C_{18}H_{32}O_{15} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_7$. *O. H.*

Stärke. Dextrin. Gummi.

Viktor Syniewski. Über die Konstitution der Stärke. I. [1]). — Die Ergebnisse dieser längeren, teils theoretischen, teils experimentellen Untersuchung resumiert der Verfasser in ungefähr folgenden Sätzen [2]): 1. Die Kartoffelstärkekörner bestehen aus einer einheitlichen Substanz von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. 2. Bei der Hydrolyse der Kartoffelstärke hat man zwei Arten des Prozesses zu unterscheiden: *Carbinolhydrolyse* und *Carbonylhydrolyse*, je nachdem durch das Wasser eine Anhydridbindung zwischen zwei Carbinolgruppen oder zwischen zwei Gruppen, wovon wenigstens eine Carbonyl ist, gelöst wird. 3. Die aus Kartoffelstärke durch kochendes Wasser bei gewöhnlichem und bei höherem

[1]) Ann. Chem. 309, 282—315. — [2]) Vergl. hauptsächlich Brown und Heron, JB. f. 1879, S. 838; Scheibler u. Mittelmeier, JB. f. 1890, S. 2150; Lintner u. Düll, JB. f. 1895, S. 1337; Brown, Morris u. Millar, JB. f. 1897, S. 1523 ff.; Johnson, JB. f. 1898, S. 1352; ferner die an genannten Stellen angegebene Literatur, sowie Arthur Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895.

Druck, durch Kalilauge oder Natriumsuperoxyd erhaltenen Körper, die auf Fehlingsche Lösung nicht reduzierend einwirken, entstehen durch Carbinolhydrolyse. 4. Das einfachste carbinolhydrolytische Produkt ist das *Amylogen* $C_{54}H_{96}O_{48}$, das man durch Behandlung der Stärke mit Natriumhyperoxyd erhält[1]). Das Molekül der Stärke und aller zwischen Stärke und Amylogen stehender carbinolhydrolytischer Produkte der Stärke besteht aus einer großen, vorläufig unbestimmbaren Anzahl von Amylogenmolekülen, die untereinander anhydridartig verbunden sind. 5. Die Zusammensetzung aller dieser Körper kann durch die allgemeine Formel ausgedrückt werden $(C_{54}H_{96}O_{48})_n - (3n - x)H_2O$, worin n unbekannt und x von 0 bis 3n veränderlich ist. 6. In dem Amylogen sind drei Maltosereste mit einem 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Dextrinrest verbunden. Der Dextrinrest besteht aus drei Glucoseresten, von denen zwei als Isomaltoserest darin enthalten sind. 7. Bei der Hydrolyse eines Amylogens werden im ersten Stadium alle Maltosemoleküle nacheinander abgespalten und der Dextrinrest bleibt zurück. Bei längerer Einwirkung des Malzauszugs wird dieser Dextrinrest in Isomaltose und Glucose gespalten, und die Isomaltose gibt schließlich auch Glucose. 8. Bei der diastatischen Hydrolyse des Amylogens entstehen Zwischenprodukte. Diese Hydrolyse kann in den einzelnen Stadien durch nachfolgende Gleichungen dargestellt werden:



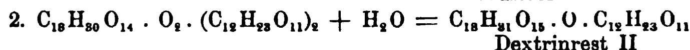
1. $C_{18}H_{27}O_{12} . O_3 . (C_{12}H_{23}O_{11})_3 + 2H_2O = C_{18}H_{30}O_{14} . O_2 . (C_{12}H_{23}O_{11})_2$

Amylogen — Dextrinrest I



$+ C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$

Maltose



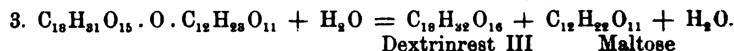
2. $C_{18}H_{30}O_{14} . O_2 . (C_{12}H_{23}O_{11})_2 + H_2O = C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{23}O_{11}$

Dextrinrest II



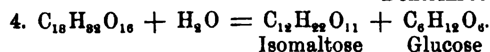
$+ C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$

Maltose



3. $C_{18}H_{31}O_{15} . O . C_{12}H_{23}O_{11} + H_2O = C_{18}H_{32}O_{16} + C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$

Dextrinrest III — Maltose



4. $C_{18}H_{32}O_{16} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{12}O_6.$

Isomaltose — Glucose



5. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6.$

9. Die diastatische Zersetzung der aus vielen Amylogenmolekülen bestehenden carbinolhydrolytischen Produkte der Stärkesubstanz liefert eine große Menge Zersetzungsprodukte von Dextrincharakter, von denen diejenigen, welche nur die Dextrinreste I, II oder III enthalten, als typische gelten können. 10. Zur Nomenklatur werden folgende Vorschläge gemacht: Alle durch Hydrolyse aus

[1]) JB. f. 1897, S. 1518; f. 1898, S. 1354.

Stärke erhaltenen Produkte mit Ausnahme der Zucker sollen Dextrine heißen. Diejenigen Dextrine, die auf Fehlingsche Lösung nicht wirken und sich mit Jod blau färben, heißen *Amylodextrine.* Das Dextrin, welches aus einem Amylodextrin nach Abspaltung aller Maltosemoleküle entsteht, wird *Grenzdextrin* genannt. Alle zwischen den Amylodextrinen und diesem Grenzdextrin liegenden Dextrine heißen *Maltodextrine.* Diejenigen Dextrine endlich, welche durch Abspaltung von Glucoseresten aus den Grenzdextrinmolekülen entstehen, werden *Glucodextrine* genannt. *O. H.*

H. Friedenthal. Das Molekulargewicht der löslichen Stärke [1]). — Beste Ozonstärke des Handels, durch Fällung mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gereinigt, gab nach der Beckmannschen Gefriermethode ein Molekulargewicht von 9450. Hiernach stellt Verfasser die Formeln 20 $(C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O)$ und 60 $(C_6H_{10}O_5 + H_2O)$ auf. *Kühn.*

H. Rodewald und A. Kattein. Über die Herstellung von Stärkelösungen und Rückbildung von Stärkekörnern aus den Lösungen [2]). — Wenn man Weizen-, Kartoffel- oder Reisstärke mit soviel einer Lösung von Jod in Jodkalium übergießt, daß auf 100 Tle. trockene Stärke 15 Tle. Jod, 15 Tle. Jodkalium und 200 bis 300 Tle. Wasser kommen, so erhält man die bekannten, intensiv blau gefärbten Jodstärkekörner. Wenn die angegebene Mischung im geschlossenen Rohr 15 Minuten lang auf 130° erhitzt wird, so enthält die Röhre nachher eine grünlich braune Flüssigkeit, die aus überschüssiger Jodlösung, sehr wenig gelöster Jodstärke und etwas Zucker besteht. In der Lösung schwimmen beim Schütteln die blauen Jodstärkekörner, welche unter dem Mikroskop zwar noch die ursprüngliche Form zeigen, sich aber unter gelindem Druck vereinigen und in Wasser lösen. Durch Dialyse läßt sich die blaue Jodstärkelösung von der braunen Jod-Jodkaliumlösung trennen. Die *Jodstärkelösung* kann durch Papier filtriert werden; sie enthält ungefähr 2,75 Proz. Trockensubstanz und darin 14,3 bis 14,85 Proz. Jod. Kocht man die Lösung im Dampfstrom, so wird das Jod ausgetrieben, und es bleibt zunächst eine völlig wasserhelle Stärkelösung zurück. Beim Abkühlen bildet sich eine weiße Ausscheidung von *Stärkekörnern* vom Durchmesser bis zu 0,02 mm. Die Körner sind nahezu kugelig, gleichgültig von welcher Stärke man ausging; Schichtung zeigen sie nicht. Die von den ausgeschiedenen Stärkekörnern abfiltrierte

---

[1]) Centralbl. Physiol. 12, 849—850. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1899, S. 628—630.

wasserhelle Stärkelösung wird durch Jodkalium flockig gefällt. Ähnlich verhält sich dem Jodkalium gegenüber die mit Jod zuvor gebläute Lösung, und dies ist der Grund, weshalb bei der Herstellung die Jodstärkekörner erst nach der Entfernung des Jodkaliums in Lösung gehen. Die ausgeschiedenen Stärkekörner werden durch Jod typisch blau gefärbt; einmal getrocknet sind sie in kaltem Wasser unlöslich geworden und werden durch Kochen nur schwer verkleistert. Kalilauge verquellt die Stärkekörner zu Kleister. *O. H.*

Pottevin. Über die Verzuckerung der Stärke [1]). — Zur Inversion der Stärke benutzte Verfasser eine durch Alkohol gereinigte Amylase. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin und diejenige des Dextrins in Zucker sind zwei völlig voneinander verschiedene Erscheinungen. Jede derselben entspricht einer besonderen Eigenschaft der Amylase, und zwar kann man die letztere als ein Gemenge von einer dextrinbildenden mit einer zuckerbildenden Diastase auffassen. Das Stärkekorn ist physikalisch von ungleichartiger Beschaffenheit und bleibt auch nach der Verkleisterung ungleichartig. Die weniger zusammenhängenden Teilchen werden schnell hydrolysiert, die kohärenten dagegen langsamer. Letztere liefern die bei der Verzuckerung stets zurückbleibenden Dextrine. *Kühn.*

Siemens und Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. Verfahren zur Herstellung geruchloser löslicher Kartoffelstärke. [D. R.-P. Nr. 103 399] [2]). — Die gewaschene Grünstärke (entsprechend 1000 kg der späteren trockenen Handelsstärke) wird mit einer freies Chlor (300 g) enthaltenden Salpetersäure ($1^1/_2$ kg von 64 Proz.) versetzt, eine bis anderthalb Stunden sich selbst überlassen, zentrifugiert und bei 75 bis 80° C getrocknet; die erhaltene Stärke ist in siedendem Wasser löslich und geruchlos. Nach einem weiteren Patent derselben Aktiengesellschaft unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 103 400] [3]) können anstatt Salpetersäure auch andere Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) oder organische Säuren (Oxalsäure, Weinsäure), welche Chlor absorbiert enthalten, verwendet werden. *Sd.*

S. Benni [4]) hat durch Gärung ohne Luftzutritt Stärke aus stärkehaltigen Substanzen durch Impfen mit Bacillus amylobacter oder Clostridium butyricum oder Bacillus butyricus gewonnen. *Kühn.*

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur **13**, 665—688. — [2]) Patentbl. **20**, 710. — [3]) Daselbst. — [4]) Russ. Privileg Nr. 1198, 1898.

L. Lindet. Über die Bestimmung der Stärke in den Getreidekörnern [1]). — Gegenüber den Ausstellungen, welche Wiley und Krug [2]) an seinem Verfahren [3]) gemacht haben, bemerkt der Verfasser, daß die Pepsinmethode notwendigerweise niedrigere Stärkeprozente ergeben muß, als die hydrolytischen Methoden, weil bei letzteren lösliche Kohlenhydrate unrichtig als Stärke mitbestimmt werden. Ein Stärkegehalt des im Seidenbeutel verbleibenden Rückstandes lasse sich bei richtiger Ausführung vermeiden und könne nötigenfalls mit Diastase bestimmt werden. Um das Mitgehen von Celluloseteilchen zu verhüten, soll man die Körner nicht mahlen, sondern im Mörser zerdrücken und den Beutel unter einem dünnen Wasserstrahl auswaschen. Häufig kann man die Flüssigkeit über dem Stärkeabsatz dekantieren und so durch Beseitigung des Pepsins die Filtration beschleunigen. *O. H.*

D. Crispo. Eine neue Schnellmethode zur Bestimmung der Stärke [4]). — Verfasser benutzt die Eigenschaft der Kalilauge, Stärke zu einer klaren Flüssigkeit zu lösen. Die erhaltene Lösung wird polarisiert. Das Mittel der Versuche ergibt für deutsche Polarisationsapparate das Normalgewicht 10,1732 g. Zur Ausführung werden 3,391 g Stärke mit Wasser aufgeschlemmt, in einen 200 ccm-Kolben gespült, mit 50 ccm 6 proz. Kalilauge versetzt und nach Auffüllung mit Wasser bis zu dreiviertel des Kolbens eine Stunde unter öfterem Umschwenken im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, filtriert und im 200 mm-Rohr polarisiert. Die gefundenen Grade geben, mit sechs multipliziert, den Prozentgehalt an wasserfreier Stärke. An mehreren Beispielen zeigt der Verfasser die Genauigkeit des Verfahrens. Zur Anwendbarkeit desselben auf Futtermittel bedarf es noch weiterer Verbesserungen. *Kühn.*

D. Crispo. Die Bestimmung der Stärke in Hefen [5]). — Die durch Kalilauge in Lösung gebrachte Stärke wird polarimetrisch bestimmt. Bei der Ausführung werden 50 g Hefe mit Wasser aufgeschwemmt und, wofern sich die Hefe klumpig absetzt, so lange stehen gelassen, bis sie weich, braun und klebrig geworden ist. Das Gemisch wird, wenn nötig, durch Seidengaze gedrückt, in etwa 2 Liter Wasser suspendiert und tüchtig durchgerührt. Nach 10 bis 20 Minuten wird die Flüssigkeit von dem

---

[1]) Monit. scientif. [4] 13, I, 115. — [2]) JB. f. 1898, S. 1356. — [3]) JB. f. 1896, S. 183, 2323; f. 1898, S. 1359. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 289—290. — [5]) Daselbst, S. 290—291.

Bodensatze abgehebert und letzterer vier- bis fünfmal in gleicher Weise ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit fast klar erscheint. Der Bodensatz wird in einen geeichten Kolben gespült, so daß in 100 ccm etwa 1 bis 2 g Stärke vorhanden sind, und mit soviel Kalilauge versetzt, daß auf 1 g Stärke 1 g Ätzkali kommt; der Kolben wird zu etwa dreiviertel mit Wasser aufgefüllt und eine Stunde im kochenden Wasserbade unter öfterem Umschwenken erhitzt. Die Flüssigkeit wird hierbei leicht flüssig und gelb. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt und im 100- oder 200 mm-Rohr polarisiert. In letzterem Falle erhält man durch Multiplikation der gefundenen Grade mit 0,10173 die Menge an wasserfreier Stärke in je 100 ccm Flüssigkeit. Zur Umrechnnng auf feuchte Stärke mit 18 Proz. Wassergehalt dient der Faktor 1,22. Bei diesem Verfahren gehen von der vorhandenen Stärke durchschnittlich 11 Proz. durch Auswaschen verloren, worauf bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen ist. *Kühn.*

G. Bruylants und H. Druyts. Über eine neue Methode zur Bestimmung der Stärke in Hefe [1]). — Von den bislang üblichen Methoden zur Bestimmung der Stärke in Preßhefe verdient keine unter allen Umständen völliges Vertrauen. Verfasser gründen ihr Verfahren auf die Verschiedenheit der spezifischen Gewichte der Stärke und der Hefe. Die stärkehaltige Hefe wird in Wasser verteilt und mit Jodjodkaliumlösung versetzt; die schwere Jodstärke setzt sich ab und kann von der leichteren Hefe durch wiederholte Dekantation mit Wasser getrennt werden. War die Hefe mit trüber Maische hergestellt, so müssen vorher die vorhandenen Zellreste abgesondert werden. Zu diesem Zweck gibt man das stark verdünnte Gemisch auf ein Seidensieb von 120. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird auf ein Sieb mit 140 gegeben und nunmehr nach dem Absitzenlassen die Dekantation vorgenommen. Man hört mit dem Waschen auf, sobald die mikroskopische Untersuchung keine Hefe mehr erkennen läßt. Hierauf wird die Stärke mit 2 proz. Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas Kaliummetasulfit verzuckert. *Kühn.*

K. Baumann. Nachweis von Maisstärke im Weizenmehl [2]). — Nach dem anderweitig empfohlenen Verfahren der teilweisen Verkleisterung mit Chloralhydrat erhielt der Verfasser keine befriedigenden Resultate; bessere wurden mit verdünnter Kalilauge erzielt. Man fügt etwa 0,1 g des zu untersuchenden Mehles in

[1]) Bull. ass. Belg. chim. 13, 20; Zeitschr. ges. Brauw. 22, 292. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 27—29.

einem Reagenzglas zu 10 ccm 1,8 proz. Kalilauge, schüttelt gleich um und während der nächsten zwei Minuten noch einigemal, um ein Absetzen der Stärke zu verhüten. Nach dieser genau einzuhaltenden Zeit gibt man vier bis fünf Tropfen konzentrierte Salzsäure zu und schüttelt gut um. Dabei muß die Flüssigkeit alkalisch bleiben. Nun bringt man einen Tropfen auf einem Objektglas unter das Mikroskop. Die Weizenstärke ist vollkommen verquollen, und die unversehrt gebliebene Maisstärke tritt deutlich hervor. Selbst geringe Beimengungen von 1 bis 2 Proz. lassen sich auf diese Art nicht übersehen. Die quantitative Bestimmung geschieht durch Vergleichung mit Mischungen von bekanntem Gehalt. In Roggenmehl, das durch die Kalilauge noch schneller als Weizenmehl verkleistert wird, läßt sich die Maisstärke nach dem gleichen Verfahren auffinden. *O. H.*

P. Petit. Über die Dextrine der Verzuckerung [1]). — Durch Behandlung von Stärkekleister mit einer sehr wirksamen Diastase einmal bei 70° und zweimal bei 50 bis 55° gelangte Verfasser zu einem *Dextrin* von der Formel $(C_6H_{10}O_5)_3$, dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 166,6^\circ$, Reduktionsvermögen $R = 18$ (wenn $R_{Maltose} = 100$) und dem experimentell ermittelten Molekulargewicht 480. Wenn dieses Dextrin von neuem mit Diastase zusammengebracht wird, so geht ein Teil desselben in Maltose über; der unangegriffene Rest bleibt nach Zusammensetzung und Eigenschaften unverändert. Wird die wässerige Lösung des Dextrins mit Alkohol bis zur beginnenden Trübung und dann mit Barytwasser versetzt, so fällt eine weiße *Baryumverbindung* aus, deren Zusammensetzung nach dem Trocknen der Formel $2\,C_6H_{10}O_5, C_6H_8BaO_5$ entspricht. Durch Zersetzen der Baryumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wird das nämliche Dextrin wieder zurückgebildet. Dagegen wurden aus verschiedenen Bierwürzen Barytverbindungen erhalten, welche Dextrinen von den Molekularformeln $(C_6H_{10}O_5)_2$, $(C_6H_{10}O_5)_4$ und $(C_6H_{10}O_5)_5$ entsprechen. Die Amylase des Malzes ist nicht die einzige Diastase, welche Dextrin verzuckert. Wenn man eine Lösung des Dextrins $(C_6H_{10}O_5)_3$ mit Penicillium glaucum oder Aspergillus niger besät, so nimmt das Reduktionsvermögen zu, indem Glucose entsteht. Durch 24 stündige Digestion von Preßhefe mit 3 proz. Kochsalzlösung und etwas Toluol erhält man eine Flüssigkeit, welche Dextrin verzuckert und das Drehungsvermögen von Bierwürze erhöht. Diese Eigenschaft einer durch bloße Exosmose ohne Zerreißung der Zellen aus der Hefe gewonnenen

[1]) Compt. rend. 128, 1176—1178; vergl. JB. f. 1897, S. 1529.

Flüssigkeit ist geeignet, die Erscheinungen der Nachgärung des Bieres zu erklären. *O. H.*

Horace T. Brown und J. H. Millar. Versuche, reine Stärkederivate durch ihre Nitrate zu erhalten [1]). — Die Verfasser versuchten Stärkederivate dadurch zu reinigen, daß sie dieselben in Salpetersäureester überführten und daraus wieder regenerierten. Der Versuch gelang nur bei der *löslichen Stärke.* Daraus wurde ein *Trinitrat* $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$ erhalten, das durch Auflösen in Äther und Fällung mit Chloroform gereinigt wurde. Beim Erwärmen des Nitrats mit Schwefelwasserstoffwasser und etwas Schwefelammonium wird die lösliche Stärke zurückgebildet. Nachdem sie durch wiederholte Fällung mit Alkohol aus wässeriger Lösung gereinigt ist, stellt sie ein ganz weißes, aschenfreies, amorphes Pulver vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 201,2^0$ dar. Die Methode kann sonach zur Bereitung eines besonders reinen Produktes empfohlen werden. Die Bestimmung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung von Essigsäure führte für das Trinitrat zu der Formel $2[C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3]$. Die Verfasser sind aber der Ansicht, daß das richtige Molekulargewicht größer sein müsse, und daß die kryoskopische Methode für die Bestimmung des Molekulargewichtes der colloidalen Kohlenhydrate und ihrer colloidalen Derivate nicht brauchbar sei. Bei der Nitrierung des *beständigen Dextrins*, des *Amylodextrins* und des *Maltodextrins* wurden keine einheitlichen Nitrate erhalten, weil neben der Esterificierung eine Oxydation einherging. *Maltose* lieferte ein weißes, amorphes *Hexanitrat* [2]) $C_{12}H_{16}O_5(NO_3)_6$; dieses gab jedoch bei der Zerlegung mit Schwefelammonium keine reine Maltose mehr. Augenscheinlich werden alle diejenigen Stärkederivate, welche alkalische Kupferlösung reduzieren, also ein „offenes Carbonyl“ enthalten, bei der Nitrierung mehr oder weniger oxydiert. *O. H.*

Horace T. Brown und J. H. Millar. Maltodextrin, seine Oxydationsprodukte und seine Konstitution [3]). — Das *Maltodextrin* [4]) wurde durch Behandlung von Stärkekleister mit Darrmalz und Fraktionierung der entstandenen hydrolytischen Produkte mit Alkohol von verschiedener Stärke bereitet. Die Einzelheiten des langwierigen Verfahrens lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben. Aus 2000 bis 2500 g Stärke wurden nach zwei- bis dreimonatlicher Arbeit etwa 50 bis 60 g hinreichend gereinigtes Pro-

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 308—315. — [2]) Vergl. Will u. Lenze, JB. f. 1898, S. 1307. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 286—308. — [4]) JB. f. 1885, S. 1757; Untersuchungsmethoden JB. f. 1897, S. 1523 ff.

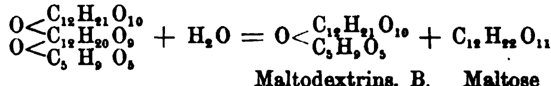
dukt erhalten. Das *Maltodextrin* $C_{12}H_{22}O_{11}(C_{12}H_{20}O_{10})_2$ ist ein unkristallisierbarer Sirup, welcher nur im luftleeren Raume über Phosphorsäureanhydrid zu einem farblosen Glase eintrocknet, das etwas hygroskopisch ist und sich in heißem Wasser in unbegrenzter Menge auflöst. 100 ccm 85 proz. Alkohol lösen ungefähr 1 g davon auf; in 90 proz. Alkohol löst es sich noch weniger. Das Drehungsvermögen beträgt $[\alpha]_D = 181$ bis 183° und das Reduktionsvermögen R = 42 bis 43 (Maltose = 100). Diese Werte stimmen übrigens mit dem früher aufgestellten Gesetze der konstanten Beziehung zwischen Drehungs- und Reduktionsvermögen [1]) nicht überein. Maltodextrin enthält keine ungebundene Maltose; denn es gärt nicht mit Bierhefe und gibt mit Phenylhydrazin keine Spur von kristallisierbarem Osazon. Durch einen Auszug von Grünmalz wird das Maltodextrin bei 50° innerhalb einer Stunde vollständig in *Maltose* übergeführt. Bei der Hydrolyse mit Säuren liefert es annähernd die aus der Formel berechnete Menge *d-Glucose*. *Oxydation des Maltodextrins.* Wenn die Verbindung in wässeriger Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd und Baryumhydroxyd so lange erwärmt wird, bis sie Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert, so werden ungefähr 3,7 Atome Sauerstoff für jedes Molekül Maltodextrin verbraucht. Neben einer löslicheren, noch nicht näher untersuchten *Säure* mit dem spezifischen Drehungsvermögen 176 bis 179° entsteht dabei als Hauptprodukt die *Maltodextrinsäure A*. Diese Säure ist ein unkristallisierbarer, dextrinähnlicher Stoff mit einem spezifischen Rotationsvermögen von $[\alpha]_D = 192{,}3°$ und ohne Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung. Sie bildet ein wohldefiniertes, durch Alkohol aus wässeriger Lösung fällbares *Calciumsalz* mit 2,4 Proz. Calcium. Bei der diastatischen Hydrolyse liefert die Maltodextrinsäure A 40 Proz. Maltose und 60 Proz. *Maltodextrinsäure B*. Diese kann isoliert werden, nachdem man die Maltose durch Gärung zerstört hat; sie gibt dann ein durch Alkohol fällbares, weißes, amorphes *Calciumsalz* mit 3,8 Proz. Calcium. Bei der Hydrolyse mit Oxalsäure gibt die A-Säure 85,8 Proz. Glucose und eine *Säure* $C_5H_{10}O_6$; das Calciumsalz der B-Säure gab bei der gleichen Behandlung die nämliche Säure mit C_5 und 67,7 Proz. Glucose. Die gleiche Säure wird auch erhalten, wenn man *Maltose* mit Quecksilberoxyd und Baryt oxydiert, wobei auf 1 Mol. des Zuckers 3 At. Sauerstoff verbraucht werden. Es entsteht anscheinend eine Bionsäure, welche bei darauffolgender Hydrolyse mit Oxalsäure in Glucose und die C_5-Säure ge-

[1]) JB. f. 1895, S. 1335; f. 1897, S. 1527.

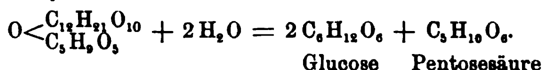
spalten wird. Auf letzterem Wege kann die Säure am leichtesten in größerer Menge dargestellt werden. Die freie Säure ist ein farbloser Sirup, der keine Neigung zur Bildung eines kristallisierenden Lactons zeigt. In Wasser ist sie sehr leicht löslich, in 95 proz. Alkohol fast unlöslich. Das *Calciumsalz* $Ca(C_5H_9O_6)_2$ ist unkristallisierbar, sehr leicht löslich und dreht die Polarisationsebene nur unbedeutend. Das Cinchoninsalz kristallisiert nicht; dagegen scheint ein kristallisierbares Hydrazid zu existieren. Die C_5-Säure ist wahrscheinlich die normale Carboxylsäure einer Pentose und hat große Ähnlichkeit mit der Xylonsäure [1]. Bezüglich der *Konstitution* des Maltodextrins und seiner Oxydationsprodukte stellen die Verfasser folgende Formeln auf. Wenn die Maltoseformel von E. Fischer [2] zugrunde gelegt wird, so ist das Maltodextrin nach Formel I, die Maltodextrinsäure A nach Formel II zusammengesetzt:



Das Zeichen < bedeutet wie bei Scheibler und Mittelmeier [3] das Vorhandensein einer offenen endständigen –CH:O-Gruppe. Die Hydrolyse der Maltodextrinsäure A mit Diastase geht nach der Gleichung vor sich:



und die Hydrolyse der Säure B mit Oxalsäure nach der Gleichung



In einem Anhange behandeln die Verfasser die *Hydrolyse von Stärkederivaten mit Säuren.* Wenn als Produkt der Hydrolyse nur Glucose entsteht, so kann diese bestimmt werden 1. nach der Zunahme des spezifischen Gewichtes der wieder auf ursprüngliches Volumen gebrachten Lösung, 2. nach der Veränderung der Drehung und 3. nach der Zunahme des Reduktionsvermögens. Die beiden letzteren Methoden geben wegen der entstehenden Reversionsprodukte zunächst nur annähernd richtige Resultate und bedürfen daher einer Korrektion. Die Verfasser behandelten reine Glucose auf dieselbe Weise mit Oxalsäure, wie sie es bei der Hydrolyse der Stärkederivate taten, und fanden, daß das Kupferreduktions-

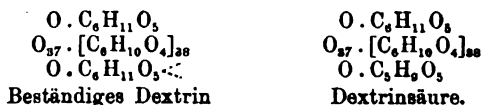
[1]) Durch Abbau des Traubenzuckers gelangte Wohl, JB. f. 1893, S. 861, aber bekanntlich zur *d-Arabinose. O. H.* — [2]) Vergl. JB. f. 1893, S. 863, Formel des Milchzuckers. — [3]) JB. f. 1893, S. 892.

vermögen um etwa 5 Proz. herabgegangen, die spezifische Drehung um ungefähr 0,5° gestiegen war; das spezifische Gewicht aber zeigte keine Veränderung, wenn man vorher die Oxalsäure mit Calciumcarbonat wieder entfernte. Bringt man an den Resultaten der zweiten und dritten Methode die ermittelten Korrektionen an, so stimmen sie mit den aus dem spezifischen Gewicht abgeleiteten überein. Danach gab *Maltose* 103,7 bis 104,8 Proz. Glucose (Theorie 105,26 Proz.); *lösliche Stärke* $nC_6H_{10}O_5$ gab 109,4 bis 111,0 Proz. Glucose statt der theoretischen Menge 111,1 Proz.; *Maltodextrin* lieferte nach der Reduktion 106,0, nach der Drehung 108,7 Proz., während die Theorie 109 Proz. Glucose verlangt, und *maltobionsaures Calcium* [1]) gab 41,5 bis 42,6 Proz. Glucose statt der berechneten 47,7 Proz. *O. H.*

Horace T. Brown und J. H. Millar. Das beständige Dextrin der Stärkeumwandlung und seine Beziehung zum Maltodextrin und der löslichen Stärke [2]). — Wenn man Stärkekleister mit einer wirksamen Diastase, z. B. aus Grünmalz, unterhalb 60° behandelt, so geht die Hydrolyse rasch von statten und gelangt zum Stillstand, sobald das Reaktionsprodukt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 150^0$ und das Reduktionsvermögen R = 80 hat. An diesem Ruhepunkt bestehen die Reaktionsprodukte aus Maltose und einem *beständigen Dextrin* [3]), das ungefähr 20 Proz. vom Gewicht der angewandten Stärke ausmacht und von Diastase nur noch schwer angegriffen wird. Die Trennung des beständigen Dextrins von der Maltose geschah durch fraktionierte Fällungen mit Alkohol von verschiedener Stärke, sowie durch Vergärung der Maltose. Das Nähere darüber ist in der Originalabhandlung nachzusehen. Das beständige Dextrin ist eine weiße, gummiartige, amorphe Substanz, die sich in Wasser in jedem Verhältnis auflöst und durch kalten 80 proz. Alkohol vollständig ausgefällt wird. Wenn es bei 100° im leeren Raume über Phosphorpentoxyd getrocknet ist, so hat dieses Dextrin für eine Lösungsdichte von 1054,49 (Wasser = 1000) den Divisor 3,995. Sein Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = 195$ bis 196° und sein Reduktionsvermögen R = 5,5 bis 5,9. Doch enthält das beständige Dextrin noch 0,3 bis 0,5 Proz. Asche und ungefähr 0,2 Proz. Eiweißstoffe, so daß die Drehung des reinen Präparates um etwa 2° höher anzunehmen sein dürfte. Das angegebene Reduktionsvermögen kommt dem Dextrin selbst zu und rührt nicht von beigemengter Maltose her; denn Phenyl-

[1]) JB. f. 1889, S. 2054. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 315—337. — [3]) JB. f. 1879, S. 844; f. 1889, S. 136, 2064; f. 1895, S. 1335.

hydrazin gibt kein Maltosazon und Hefe bewirkt keine Gärung. Die von Brown und Morris[1]) früher gemachte Annahme eines nicht reduzierenden Dextrins lassen die Verfasser nunmehr fallen, indem sie die Berechtigung der Einwände von Scheibler und Mittelmeier[2]) anerkennen. Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd und Baryumhydroxyd lieferte das beständige Dextrin eine Dextrinsäure, welche durch Überführung in einen Salpetersäureester und Rückverwandlung mit Schwefelammonium gereinigt wurde. Die reine, aschenfreie *Dextrinsäure* ist eine weiße, amorphe Verbindung von schwach sauren Eigenschaften, ohne Reduktionsvermögen und mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 193{,}7^0$. Für ein spezifisches Gewicht der Lösung von 1040,36 beträgt der Divisor zur Berechnung des Trockengehaltes 4,005. Das *dextrinsaure Calcium* enthält 0,29 Proz. Calcium; es ist unkristallisierbar, leicht löslich in Wasser und fällbar durch Alkohol. Dextrinsäure und ihre Salze werden von Diastase nur langsam verändert; das Produkt der unter günstigen Umständen eintretenden Hydrolyse ist eine Mischung von Maltose und Glucose. Bei vollständiger Hydrolyse mit Oxalsäure liefert die Dextrinsäure 106,2 Proz. Glucose. Daneben entsteht in kleiner Menge eine *Säure* $C_6H_{10}O_6$, welche mit der entsprechend zusammengesetzten Säure identisch ist, die bei der Hydrolyse der Maltodextrinsäuren und des Oxydationsproduktes der Maltose erhalten wurde[3]). — Das beständige Dextrin gibt bei vollständiger Hydrolyse mit Oxalsäure 110 Proz. Glucose. Durch Diastase wird es auch dann nur unvollständig umgewandelt, wenn diese bei 55° längere Zeit in großem Überschuß darauf einwirkt. Die Produkte bestehen aus fast genau gleichen Mengen von Maltose und Glucose, wovon die letztere nicht durch Zerlegung von zuerst gebildeter Maltose entstanden sein kann, da die Versuche mit dem Auszug von Darrmalz angestellt wurden, der auf Maltose nicht einwirkt. — Auf Grund dieser Untersuchung betrachten die Verfasser das beständige Dextrin als eine Verbindung von $39\,C_6H_{10}O_5 + 1\,C_6H_{12}O_6$, oder als ein Kondensationsprodukt von 40 Mol. Glucose unter Abscheidung von 39 Mol. Wasser. Folgende Formeln[4]) geben die Konstitution des Dextrins und der Dextrinsäure an:



$O . C_6H_{11}O_5$	$O . C_6H_{11}O_5$
$O_{37} . [C_6H_{10}O_4]_{38}$	$O_{37} . [C_6H_{10}O_4]_{38}$
$O . C_6H_{11}O_5$	$O . C_5H_9O_5$
Beständiges Dextrin	Dextrinsäure.

[1]) JB. f. 1885, S. 1757. — [2]) JB. f. 1890, S. 2150. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Im Original sind diese Formeln durch kleine Rechenfehler entstellt. *O. H.*

Die Hydrolyse der Stärke zu Maltose und beständigem Dextrin drücken die Verfasser durch folgende Gleichung aus:

$$100\,C_{12}H_{20}H_{10} + 81\,H_2O = 80\,C_{12}H_{22}O_{11} + \left\{\begin{matrix}(C_6H_{10}O_5)_{20} \\ C_6H_{12}O_6\end{matrix}\right.$$

Stärke | Maltose | Beständiges Dextrin

Der löslichen Stärke selbst wird die Zusammensetzung $80\,C_{12}H_{20}O_{10}$, $40\,C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben; sie sei aus den Resten von 80 Maltangruppen und 40 Dextrangruppen aufgebaut, welche durch Sauerstoffatome zu einem Ringe vereinigt sind. Der Ring soll zunächst aus fünf Gliedern bestehen, wovon das eine aus den 40 Dextrangruppen, die anderen vier aus je 20 Maltangruppen zusammengesetzt sind. Das Dextranglied geht bei der Hydrolyse in das beständige Dextrin über, die Maltanglieder in Maltose. *O. H.*

H. Pottevin. Über das Maltodextrin[1]). — Verfasser zeigt, daß das aus dem Maltodextrin von Brown und Morris herrührende Dextrin und dasjenige einer künstlich gewonnenen Mischung von Maltose und Dextrin, welches genannten Forschern zum Vergleich diente, nicht identische und nicht vergleichbare Körper sind, da sie unter gleichen Bedingungen mit Diastase behandelt, verschiedene Mengen Zucker geben. Das Maltodextrin von Brown und Morris ist nichts weiter als ein Gemenge von Maltose und Dextrin in bestimmten Verhältnissen. *Kühn.*

Leclerc du Sablon. Über das Dextrin als Reservestoff[2]). — Aus Untersuchungen von Hyazinthenzwiebeln zu verschiedenen Jahreszeiten, dann von Tulpen- und Lilienzwiebeln und Asphodelusknollen schließt Verfasser, daß das *Dextrin* in den ruhenden Pflanzenteilen neben Stärkemehl oder Zucker als *Reservestoff* aufgespeichert sein kann. Die Aufgabe des Dextrins in den Pflanzen ist eine dreifache: 1. In den sich entwickelnden Reserveorganen dient es zur Bildung von Stärkemehl. 2. Während der Verdauung der Reservestoffe ist es ein Zersetzungsprodukt der Stärke. 3. In der Ruheperiode ist es selbst ein von dem Stärkemehl unabhängiger Reservestoff. *O. H.*

Jos. Weidenbaum. Zur quantitativen Bestimmung des Glycogens[3]). — Zur Nachprüfung der Methode von Brücke-Külz stellte sich Verfasser die Aufgabe, eine bekannte Menge reinen Glycogens, welches zu glycogenfreiem Fleischbrei zugesetzt wurde, quantitativ zu bestimmen. Er kommt zu dem Schlusse, daß die experimentelle Beweisführung von Külz für die Richtigkeit obiger

---

[1]) Ann. Inst. Pasteur 13, 728—734. — [2]) Compt. rend. 128, 944—945. — [3]) Pflügers Arch. 75, 113—119.

Methode grundsätzliche Fehler enthalte, und daß die Külzschen Analysen unmöglich richtig sein können. *Kühn.*

E. Pflüger. Die Bestimmung des Glycogens nach Brücke und Külz[1]. — Der Inhalt der umfangreichen Arbeit läßt sich durch folgende Sätze wiedergeben: 1. Allgemeine und experimentelle Widerlegung des Beweises, den R. Külz für die Richtigkeit seiner quantitativen Analyse des Glycogens beibringt. 2. Der nach der Külzschen Methode entstehende Glycogenverlust wird namentlich durch den Eiweißniederschlag bedingt, aus welchem das eingeschlossene Glycogen durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. 3. Die zerstörende Wirkung, welche Kalilauge ausübt, wenn sie mit Glycogen allein gekocht wird, macht sich bei Gegenwart von Eiweiß und Schwefelkalium nicht entfernt so stark geltend. Die schützende Wirkung des Eiweißes wirkt aber der zerstörenden Kraft der Kalilauge nicht vollständig entgegen. 4. Die Brückesche Reaktion bedingt nur einen geringen Verlust an Glycogen. 5. Die Fällung des Glycogens aus wässeriger Lösung durch das zwei- bis zweieinhalbfache Volumen salzhaltigen Alkohols von 96 Proz. bedingt einen Verlust von etwa 2 Proz. 6. Die Trocknung des Glycogens bei 98° gelangt nie zum Abschluß, und bei höherer Temperatur wird eine dauernde Gewichtsabnahme beobachtet, welche mit Bräunung und Zersetzung verbunden ist. 7. Bei nochmaliger Prüfung der verbesserten Brücke-Külzschen Methode auf die Größe des Beobachtungsfehlers ergibt sich, daß von der Menge des Glycogens, welches zu glycogenfreiem Fleische oder zu glycogenfreiem Eierklar gesetzt wird, nur etwa 85 Proz. wieder gefunden werden. 8. Zum Schlusse wird eine genaue Vorschrift für die Ausführung der Glycogenanalyse gegeben. *Kühn.*

E. Pflüger und J. Nerking. Eine neue Methode zur Bestimmung des Glycogens[2]. — 100 ccm Fleischlösung, welche 10 g Jodkalium und 3 g Ätzkali enthalten, werden mit 50 ccm 90 proz. Alkohol versetzt; hierbei fällt fast reines, durch etwas Eiweiß verunreinigtes Glycogen nieder, welches mit einer Mischung von 100 ccm Wasser, 10 g Jodkalium, 3 g Ätzkali und 50 ccm 96 proz. Alkohol ausgewaschen wird. Zur Entfernung der geringen Menge Eiweiß wird die Lösung des Glycogens in heißem Wasser mit einer sehr geringen Menge von Brückes Reagens versetzt und aus dem Filtrat das Glycogen mit Alkohol wieder ausgefällt. Dieses Verfahren gibt ähnliche Werte, wie die von Pflüger verbesserte Methode von Külz. *Kühn.*

[1]) Pflügers Arch. 75, 120—247. — [2]) Daselbst 76, 531—542.

E. Pflüger. Bemerkungen zu der vorhergehenden Abhandlung über eine neue Methode zur Bestimmung des Glycogens [1]). — Verfasser hält sich nicht mehr für berechtigt, die früher vorgeschlagene Korrektur an dem durch die verbesserte Külzsche Methode erhaltenen Werte anzubringen, sondern er hält die Resultate der Külzschen Methode für zuverlässig. *Kühn.*

G. Breustedt. Über die Isolierung von Glycogen aus Pferdefleisch und aus Fleischpräparaten [2]). — An Stelle der Methode von E. Külz [3]) und E. Brücke [4]) empfiehlt Verfasser, folgendermaßen zu verfahren: 100 g fein zerhacktes Pferdefleisch bezw. der möglichst zerkleinerten und mit Petroläther entfetteten Fleischpräparate werden in einem Becherglase mit 25 ccm Wasser und 100 ccm 95 proz. Alkohol angerührt. Man setzt nun, liegt frisches Fleisch vor, 7 g Kalihydrat, liegt aber ein geräuchertes und mehr oder weniger ausgetrocknetes Fleischpräparat vor, 10 bis 15 g Kalihydrat hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Fleischfaser zerstört ist, was 20 bis 60 Minuten dauert. Man ergänzt mit 95 proz. Alkohol auf 350 ccm und läßt so lange bei etwa 40° C stehen, bis Ablagerung der nicht gelösten Teile, welche auch das gesuchte Glycogen einschließen, auf dem Boden des Gefäßes eingetreten ist. Jetzt gießt man die klare Flüssigkeit vorsichtig und so weit wie möglich durch ein lockeres Bäuschchen Glaswolle ab, entfernt das Filtrat, übergießt den Rückstand zweimal mit je 50 bis 75 ccm Alkohol, schüttelt jedesmal um, läßt absetzen und dekantiert wieder durch die Glaswolle. Diese bringt man dann in das Becherglas zurück, verjagt den in der zurückgebliebenen dicken Masse noch enthaltenen Alkohol auf dem Wasserbade, verdünnt mit etwa 25 ccm Wasser, säuert mit Salzsäure an, fügt so lange Brückesches Reagens hinzu, bis ein neuer Zusatz keine weitere Fällung mehr hervorbringt, filtriert ab, wäscht mit etwas Wasser nach, das mit einigen Tropfen Salzsäure und Brückeschem Reagens versetzt ist, fällt das Filtrat mit dem doppelten Volumen 95 proz. Alkohol, filtriert nach kurzer Zeit ab, durchsticht das Filter, spritzt den Niederschlag mit wenig heißem Wasser in ein Becherglas, läßt erkalten, säuert die häufig trübe Flüssigkeit mit Salzsäure an, fällt mit einigen Tropfen Kaliumquecksilberjodidlösung die etwa noch gelöst vorhandenen Eiweißkörper, filtriert, wäscht wie oben nach, versetzt das Filtrat mit dem doppelten

---

[1]) Pflügers Arch. 76, 543—551. — [2]) Arch. Pharm. 237, 639—659. — [3]) Zeitschr. Biol. 22, 161. — [4]) Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien 1871, II, S. 63; JB. f. 1871, S. 843.

Volumen Alkohol, filtriert sofort auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter ab, wäscht erst mit 95 proz. Alkohol, dann mit Äther, trocknet bei 110° und wägt. — Die Verwendung der alkoholischen Kalilauge, in welcher das Glycogen schwer löslich ist [vergl. Bujard[1])], gegenüber der wässerigen, erleichtert die Zersetzung der Fleischfasern, die in weit kürzerer Zeit vor sich geht. Mit dieser Methode, Pferdefleisch durch Bestimmung von Glycogen in Dauerfleischpräparaten, besonders bei Gegenwart von Stärke (z. B. bei Zusatz von stärkehaltigem Gewürz wie Pfeffer), nachzuweisen, gelang nicht. Vielmehr wird dabei neben Glycogen auch Stärke ausgeschieden, die sich kaum voneinander trennen lassen. Die Schwierigkeiten des Nachweises werden noch durch die große Unbeständigkeit des Glycogens erhöht, das in Dauerwürsten sehr schnell bis auf geringe Reste zu schwinden scheint. Dazu kommt noch, daß auch Rindfleisch nicht selten glycogenhaltig ist. Die Methode des Verfassers ist daher nur bei stärkemehlfreien Fleischwaren zu empfehlen, während stärkehaltiges Fleisch nach Bräutigam und Edelmann[2]) zu prüfen ist. *Rh.*

Armand Gautier. Bereitung und Bestimmung des Glycogens[3]). — Die bisherigen Methoden zur Abscheidung des Gycogens[4]) geben ein unreines, stickstoffhaltiges Produkt, und die Bestimmungsmethoden sind besonders ungenügend oder zweifelhaft. Nach der neuen Methode des Verfassers werden die Stickstoffverbindungen durch einen kleinen Überschuß von essigsaurem Quecksilberoxyd unter Zusatz von soviel Pottaschelösung, als zur Erhaltung der Neutralität nötig ist, niedergeschlagen. Aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Glycogen mit Alkohol; durch Waschen mit wässerigem Alkohol, Wiederauflösen und nochmalige Fällung wird es gereinigt. Die sehr eingehenden Vorschriften für die Ausführung der einzelnen Operationen sind im Original nachzusehen. Das so bereitete Glycogen darf sich mit Schwefelwasserstoff nicht bräunen und mit schmelzendem Kali kein Ammoniak entwickeln. Wenn die Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycogens dienen soll, ist das Filter durch die Centrifuge zu ersetzen, die Quecksilberfällung aus schwach essigsaurer Lösung vorzunehmen und der Niederschlag mit Essigwasser auszuwaschen. Nach dieser Methode wurden gefunden in je 1000 g frischer Leber eines gesunden Menschen 20,5 g, vom Kaninchen 14,0 g Glycogen.

---

[1]) Forschungsber. über Lebensm. etc. 3, 47; JB. 1897, S. 1515. — [2]) Pharm. Centr.-H. 1894, S. 60; JB. f. 1894, S. 2749. — [3]) Compt. rend. 129, 701—705. — [4]) Vergl. Brücke, JB. f. 1871, S. 843; Landwehr, JB. f. 1884, S. 1479; Kistjakowski, JB. f. 1893, S. 897.

Nach zwölfstündigem Verweilen über Schwefelsäure betrug der Wassergehalt des Glycogens aus Kaninchenleber 4,8 Proz., aus menschlicher Leber 2,45 Proz., aus Hühnerleber 1,35 und aus Pferdemuskeln 1,93 Proz., während die Formel $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$ von Külz und Bornträger[1]) 1,85 Proz. verlangt. Das Glycogen ist in Wasser nur scheinbar löslich; von Papierfiltern wird es teilweise und von Asbestfiltern nach einiger Zeit fast vollständig zurückgehalten. Aus seinen wässerigen Pseudolösungen wird es durch Alkohol vollständig niedergeschlagen, sobald dieser in Gegenwart von Salzspuren 36 Vol.-Proz. erreicht hat. Durch essigsaures Quecksilberoxyd wird das Glycogen nicht gefällt; wenn noch Ammoniak hinzugefügt wird, so tritt allmählich eine schwache Trübung ein. Durch ammoniakalisches Bleiacetat wird es langsam gefällt. Bei dreistündigem Erhitzen mit 3 proz. Kalilauge auf dem Wasserbade gibt das Glycogen keinen die alkalische Kupferlösung reduzierenden Stoff; auch durch 5 proz. Essigsäure wird es bei 100° nicht hydrolysiert. Nur bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen mit 5- bis 6 proz. Mineralsäure auf 115 bis 120° verwandelt es sich in ein Gemenge reduzierender Zucker. Im Mittel erlangen 97,8 g trockenes Glycogen aus Kaninchenleber nach der Hydrolyse den Reduktionswert von 100 g wasserfreier Glucose. Das Glycogen aus Menschenleber reduziert aber viel stärker. Verfasser beabsichtigt in einer späteren Abhandlung zu zeigen, daß es in verschiedenen Organen und verschiedenen Tierarten unterschiedliche Glycogene[2]) gebe, die bei der Hydrolyse verschiedene Zuckerarten erzeugen. *O. H.*

E. Votoček und J. Šebor. Über die Arabinsäure aus der Zuckerrübe[3]). — Das aus dem Rübenmark durch Kochen mit Alkalien isolierte, bisher für Arabinsäure gehaltene Produkt ist ein neutrales Gemenge, dessen Salze als Alkoholate aufzufassen sind; es liefert auch bei der hydrolytischen Spaltung keine Arabinsäure, sondern in Alkohol unlösliche stark rechtsdrehende Substanzen. *Kühn.*

Roeser und Puaux. Analyse des Gummis von Grevillea robusta[4]). — Dieser australische, an der nordafrikanischen Küste akklimatisierte Baum aus der Familie Proteaceae scheidet an Stamm und Zweigen bisweilen ein Gummi aus. Es gleicht im allgemeinen dem arabischen Gummi und liefert nach bekannten

---

[1]) JB. f. 1881, S. 1040. — [2]) Vergl. Böhm und Hoffmann, JB. f. 1879, S. 959. — [3]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhm. 24, 1—15. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 398—400.

Methoden 23,6 Proz. Schleimsäure und 13,3 Proz. Furfurol, woraus die Verfasser schließen, daß es 31,5 Proz. Galactosan und 26,7 Proz. Pentosan (Arabinosan) enthält. *O. H.*

F. Evers. Unterscheidung von tierischem und vegetabilischem Leim[1]). — Dextrin und Gummi werden durch die Reduktion von Fehlingscher Lösung beim Kochen erkannt. Zur Unterscheidung von Pflanzenleim aus Weizenkleber von tierischem Leim empfiehlt Verfasser folgende Probe: 1 g des Leimes wird in 10 ccm Wasser, nötigenfalls mit einem Tropfen Natronlauge, unter Erwärmen gelöst. Darauf setzt man einige Gramme Kochsalz oder Magnesiumsulfat unter Schütteln zu. Die Lösung von tierischem Leim bleibt klar, während Pflanzenleim fast völlig ausgefällt wird. *O. H.*

Javillier. Über das Pectin der Quitte[2]). — In dem Safte unreifer Quitten ist kein Pectin vorhanden; er gibt mit Alkohol nur einen schwachen flockigen Niederschlag. Die gelatinierende Substanz findet sich in den Quitten in unlöslichem Zustande als Pectose und wird durch die von Bourquelot und Hérissey[3]) bei der Bereitung des Enzianpectins angewandten Methoden in Lösung gebracht. Nach der Reinigung ist das Quittenpectin ein weißes, kaum gelbliches Pulver, das sich langsam in Wasser löst. Durch den Saft von gelben Rüben wird es nach mehreren Stunden ausgefällt, und sonstigen Fällungsmitteln gegenüber verhält es sich dem Enzianpectin sehr ähnlich. Von dem Quittenkernschleim ist es bestimmt verschieden, da dieser von den Pectinreagenzien nicht gefällt wird. *O. H.*

Javillier. Über das Pectin der Quitte. [2. Mitteilung][4]). — Dasselbe dreht die Polarisationsebene nach rechts; $[\alpha]_D = +188{,}2^0$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 110° liefert es ein Zuckergemisch, woraus *Arabinose* isoliert wurde. Außerdem war wahrscheinlich *Galactose* entstanden; wenigstens wurde bei der Oxydation des Pectins mit Salpetersäure *Schleimsäure* erhalten. Das Quittenpectin wäre sonach ein *Galactoaraban*. Gerstendiastase wirkt auf das Quittenpectin wie auf das Pectin des Enzians und der Stachelbeeren ein. Speichel und die Flüssigkeit von Aspergillus niger sind ohne Einwirkung. *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über das Pectin der Stachelbeere [Ribes grossularia L.][5]). — Zur Bereitung desselben

---

[1]) Chemikerzeit. 23, 333—334. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 163—166. — [3]) JB. f. 1898, S. 1364. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 513—515. — [5]) Daselbst S. 281—286.

wurden die zerquetschten Stachelbeeren mit kochendem Alkohol ausgezogen, der Rückstand mit Wasser auf 110° erhitzt und die dadurch entstandene Lösung mit Alkohol gefällt. Aus 1 kg Stachelbeeren wurden 3,29 g *Pectin* erhalten. Dasselbe besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 194,1^0$ und wird durch die bekannten Pectinreagenzien gefällt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es *Schleimsäure* und bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure *Arabinose*. Durch Behandlung mit einem besonderen, im Grünmalz enthaltenen Ferment, der *Pectinase*, verliert es seine Gerinnungsfähigkeit, wie das Enzianpectin [1]. *O. H.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über das Pectin der Hagebutte [2]. — Die Früchte der wilden Rose (Rosa canina L.) enthalten in ihrem fleischigen Kelche 20 bis 25 Proz. Pectin; es ist zum größten Teil fertig gebildet, so daß es sich mit kaltem Wasser ausziehen läßt. Das Produkt ist etwas bräunlich gelb gefärbt, hat in wässeriger Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 165^0$ und verhält sich Fällungsmitteln gegenüber wie die anderen Pectine. Mit Salpetersäure liefert es *Schleimsäure*, bei der Hydrolyse *Arabinose*. Sowohl in gelöstem, wie in koaguliertem Zustande wird es durch Digestion mit Malzauszug in reduzierende Stoffe übergeführt. *O. H.*

Em. Bourquelot. Über die Pectine [3]. — Aus den Untersuchungen des Verfassers und seiner Mitarbeiter über das Pectin der Enzianwurzel [4], der Stachelbeeren, der Hagebutten, der Quitten [5] und der Kronenblätter der Rose geht hervor, daß sämtliche fünf Arten optisch aktiv und zwar in verschiedenem Grade rechtsdrehend sind. Fremys Ansicht von der optischen Unwirksamkeit der Pectine muß also auf Irrtum beruhen. Nach ihrem chemischen Verhalten kann man die Pectine als Verbindungen von *Araban* und *Galactan* betrachten. Die Arabinose wurde aus den Hydrolysierungsprodukten stets in Kristallen abgeschieden, die Galactose freilich nur in Form von Schleimsäure nachgewiesen. Die fällende Wirkung der Pectase und die lösende der Pectinase werden mit der ebenfalls entgegengesetzten Wirkung des Labes und des Trypsins auf Caseïn verglichen. *O. H.*

---

[1]) JB. f. 1898, S. 1364 f. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 5—10. — [3]) Daselbst [6] 9, 563—568. — [4]) JB. f. 1898, S. 1364 f. — [5]) Siehe vorstehende Referate.

Cellulose.

Venturo Zanotti. Untersuchungen über einige zusammengesetzte Kohlehydrate[1]. — In den *Nußschalen* fand Verfasser Stammsubstanzen der Xylose und Dextrose; letztere wurden rein abgeschieden und identifiziert. Die Konstitution der betreffenden Stammsubstanzen hält Verfasser für ganz verschieden von derjenigen der Cellulose. Im *Penicillium glaucum* wurde eine geringe Menge Mannin gefunden. *Oxydationsprodukte der Cellulose.* Aus gereinigter Baumwolle hergestellte Cellulose wurde in dreierlei Weise oxydiert: 1. mit Kaliumchlorat und Salzsäure; 2. mit Chromsäure und Schwefelsäure; 3. mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure. Hierbei entstanden ihrer Zusammensetzung nach drei verschiedene Oxycellulosen. Verfasser hält dieselben für keine einheitlichen Körper. *Kühn.*

Em. Bourquelot und H. Hérissey. Über die Zellmembran der Enzianwurzel[2]. — Durch Aufschließen derselben mit Schwefelsäure wurde *d-Glucose* erhalten. *O. H.*

Zd. H. Skraup. Notizen über Cellulose und Stärke[3]. — Wenn man Cellulose oder Stärke mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure bei niedriger Temperatur acetyliert, so entstehen Verbindungen von komplizierterer Zusammensetzung, als wenn Schwefelsäurezusatz und Temperatur erhöht werden. Bei gelinder Acetylierung gibt Stärke ein Acetylderivat, welches beim Verseifen ein Produkt von den wesentlichen Eigenschaften der löslichen Stärke liefert, nach energischer Acetylierung aber eine Substanz, die Kupferlösung reduziert und von Jod nicht blau gefärbt wird. In letzterem Falle findet also eine Zersplitterung des Moleküls ähnlich wie bei der Hydrolyse statt. Aus Rohrzucker entsteht mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure neben amorphen Produkten *Pentacetylglucose* vom Schmelzp. 113°. Aus *Cellulose* erhält man unter bestimmten Verhältnissen ein in langen Nadeln vom Schmelzp. 228° kristallisierendes Acetylderivat, das von Franchimont[4] als elffach acetylierte Triglucose beschrieben wurde, aber ohne Zweifel eine *acetylierte Hexose* mit fünf oder sieben Acetylgruppen ist. Bei der Verseifung mit Kalilauge liefert dieses Acetat einen der Mannose ähnlichen Zucker. Auch die bei möglichst schonender Acetylierung aus Stärke und Cellulose ent-

---

[1] Annuario Soc. chim. Milano 1899, S. 27—39. — [2] J. Pharm. Chim. [6] 9, 330—331. — [3] Ber. 32, 2413—2414. — [4] JB. f. 1879, S. 833.

stehenden Verbindungen enthalten mehr Acetyl, als sich für die üblichen Bruttoformeln berechnet. *O. H.*

A. P. N. Franchimont. Die Wirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Cellulose[1]). — Veranlaßt durch die vorstehende Mitteilung von Skraup gibt Verfasser zu, daß seine „elffach acetylierte Triglucose“ möglicherweise eine andere Zusammensetzung mit relativ mehr Acetylgruppen haben könne. Bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie gewöhnliche *d-Glucose*; sie ist also auf keinen Fall ein Derivat der Mannose, wie Skraup meint, der die von L. de Bruyn und A. van Ekenstein[2]) beobachtete Umwandlung von Traubenzucker in Mannose durch Alkali übersehen hat. Verfasser fand schon im Jahre 1882, daß bei der Behandlung von Cellulose mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure neben Celluloseacetat auch Essigsäureester von Spaltungsprodukten der Cellulose bis zur Glucose herab entstehen, daß der Grad der Spaltung von der Menge der Schwefelsäure abhängt, und daß diese Verbindungen durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkohole getrennt werden können[3]). Bei der Verseifung von Celluloseacetat mit Ammoniakwasser oder Kupferoxydammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird die Cellulose zurückgebildet. Die Acetylcellulose löst sich in Chloroform; die Lösung hinterläßt beim Verdunsten collodiumähnliche Häutchen. *O. H.*

Carl Otto Weber. Über Neuerungen in der Celluloseindustrie[4]). — Der Aufsatz behandelt hauptsächlich die Darstellung, Eigenschaften und Anwendungen des *Cellulosetetracetats*. Es wird durch Behandlung von Cellulose (hydrat) mit Magnesiumacetat und Acetylchlorid gewonnen[5]) nach der Gleichung: $C_6H_{10}O_5 + Mg(C_2H_3O_2)_2 + 2\,CH_3.COCl = C_6H_6O_5(C_2H_3O)_4 + MgCl_2 + 2\,H_2O$. Auf analoge Weise wird auch das *Cellulosetetrabutyrat* dargestellt. Diese Fettsäureester unterscheiden sich von den Cellulosenitraten dadurch, daß sie nicht entflammbar und nur schlecht brennbar sind. Ihre Lösungen sind wie die der Nitrate colloidaler Natur. Das Tetracetat ist völlig unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol, Äthylacetat, Amylacetat, Aceton und Äther, löslich dagegen in Chloroform, Epichlorhydrin, Äthylbenzoat, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Nitrobenzol. Beim Verdunsten auf

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 472—476. — [2]) JB. f. 1895, S. 1308. — [3]) Compte rendu de l'Association Franç. pour l'avancement des Sciences, La Rochelle 1882. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 5—6. — [5]) Vergl. Cross und Bevan, JB. f. 1895, S. 1349; f. 1896, S. 1030; daselbst Zeile 3 statt „Chlorzink“ lies: Zinkacetat; ferner Ber. 29, Ref. 461.

Glasplatten liefern die Lösungen Blätter (Films) von hervorragender Transparenz. Das Tetracetat wird von mäßig konzentrierten Säuren, Salpetersäure ausgenommen, nicht zersetzt und von heißer wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Nur durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischer Lauge werden dünne Blätter der Verbindung verseift, ohne ihren Zusammenhang und ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Das elektrische Isolationsvermögen des Acetats übertrifft dasjenige der Guttapercha bedeutend. Das Tetracetat erweicht erst bei 150° ohne Zersetzung. Das Tetrabutyrat ist dem Acetat sehr ähnlich, nur leichter löslich in den für dieses angegebenen Lösungsmitteln, außerdem löslich in Äthylacetat und Aceton. Blättchen aus dem Butyrat sind etwas biegsamer und weicher, als die aus Acetat. Diese Celluloseester werden voraussichtlich an Stelle von Celluloid, von Glimmerblättern, als Isolationsmasse und zu Metallacken Verwendung finden. *O. H.*

Guido Graf Henkel Donnersmarck in Neudeck in Schlesien. Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat. [D. R.-P. Nr. 105 347][1]. — Eine molekulare Mischung von Cellulose und Magnesium- oder Zinkacetat mit 2 Mol. Acetylchlorid, eventuell unter Zusatz von Essigsäureanhydrid, wird erhitzt, bis die Reaktion eintritt; nun werden allmählich Nitrobenzol oder Homologe derselben zugesetzt und zwar so, daß der letzte und größte Anteil des Lösungsmittels ungefähr dann eingetragen wird, wenn das Reaktionsgemisch die höchste Temperatur erreicht hat. Dadurch wird der Reaktionsverlauf geregelt und das *Cellulosetetracetat* in guter Ausbeute erhalten. *Sd.*

G. Bumcke und R. Wolffenstein. Über Cellulose[2]. — Von Zwischenprodukten zwischen der Cellulose und ihren letzten Hydrolysierungsprodukten, Dextrin und Glucose, sind nur die *Oxycellulose*[3]) und die *Hydrocellulose*[4]) bekannt. Erstere bildet sich bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf die Cellulose; doch weichen die Angaben über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung ebenso stark voneinander ab, wie diejenigen über Hydrocellulose, welche durch Aufnahme von Wasser unter der Einwirkung von Säuren oder Alkalien aus der Cellulose entsteht. Die Verfasser fanden, daß eine Oxydation der Cellulose ohne gleichzeitige Hydrolyse nicht möglich ist. Als sie die Cellu-

---

[1]) Patentbl. 20, 875. — [2]) Ber. 32, 2493—2507. — [3]) Witz, JB. f. 1883, S. 1782; Cross, Bevan etc., JB. f. 1883, S. 1366, 1777; f. 1893, S. 885; Tollens u. A., JB. f. 1892, S. 2149, 2475; f. 1893, S. 887; f. 1895, S. 1353; Vignon, JB. f. 1897, S. 1506; f. 1898, S. 1371, 1378; Bull, JB. f. 1897, S. 1507; Knecht, JB. f. 1897, S. 1508. — [4]) Girard, JB. f. 1881, S. 985.

lose mit Wasserstoffhyperoxyd behandelten, wirkte dieses vorwiegend hydrolysierend [1]) unter Bildung von *Hydralcellulose*, welche die Eigenschaften eines Aldehyds zeigt und durch Alkalien in Cellulose und *Acidcellulose* umgewandelt wird. Die Acidcellulose kann man auch direkt aus Cellulose mit Natronlauge oder Schweizers Reagens erhalten; sie verhält sich ganz wie eine Säure und geht beim Trocknen in ein Lacton über. Auch die Nitrocellulosen sind keine Nitroderivate der Cellulose selbst, sondern der Hydrocellulose. Beim Nitrieren von Cellulose, Hydralcellulose und Acidcellulose unter gleichen Bedingungen erhielten die Verfasser identische Nitroverbindungen. — I. *Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Cellulose.* Als Versuchsmaterial diente aschenfreie Filtrierpapiermasse von Schleicher und Schüll, welche nach mikroskopischer Prüfung aus Baumwolle, mit wenig Leinen untermischt, bestand. Auf diese ließen die Verfasser reine, 4- bis 60 proz. Wasserstoffhyperoxydlösung mehrere Wochen bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, bis die Cellulosefaser vollkommen zu Pulver zerfallen war. Die so dargestellte *Hydralcellulose* hat nach dem Trocknen bei 105° die Formel $6\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Sie ist außerordentlich hygroskopisch, wirkt reduzierend auf Fehlingsche und auf ammoniakalische Silberlösung und rötet fuchsinschweflige Säure; mit Jod-Jodkaliumlösung bläut sie sich nicht. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin liefert sie ein schwer zu reinigendes, gelbes *Phenylhydrazon* ungefähr von der Zusammensetzung $C_{36}H_{62}O_{30}:N_2H.C_6H_5$. Wenn man die Hydralcellulose kurze Zeit mit 10 proz. Natronlauge aufkocht, so löst sich ungefähr ein Drittel derselben als Acidcellulose auf, während zwei Drittel ungelöst mit den Eigenschaften der Cellulose, d. h. ohne Reduktionswirkung und ohne Löslichkeit in Natronlauge, zurückbleiben. Die Verfasser vergleichen diese Reaktion mit der Umwandlung eines Aldehyds durch Alkali in Säure und Alkohol. — II. *Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose.* Wenn man Cellulose mehrmals mit 30 proz. Natronlauge kocht, so geht sie nach und nach vollständig als *Acidcellulose* $C_{36}H_{62}O_{32}$ in Lösung. Auch durch Auflösen der Cellulose in Schweizers Reagens und Fällen der filtrierten Lösung mit Schwefelsäure erhält man Acidcellulose, allerdings mit etwas Hydralcellulose vermengt. Die feuchte Acidcellulose löst sich in 8 proz. Natronlauge klar auf und fällt beim Neutralisieren wieder aus; in Ammoniak löst sie sich nicht. Sie reagiert sauer und entfärbt gerötete Phenolphtaleïnlösung. Durch

[1]) Vergl. Wurster, JB. f. 1889, S. 2063.

Jodlösung wird sie nicht gebläut; sie wirkt nicht reduzierend und besitzt überhaupt keine aldehydischen Eigenschaften. In konzentrierter Salzsäure löst sich die Acidcellulose und wird durch Wasser oder Alkalien unverändert wieder ausgefällt. Wenn die salzsaure Lösung längere Zeit stehen bleibt oder kurze Zeit erwärmt wird, so fällt Wasser nichts mehr aus; dann hat Hydrolyse stattgefunden, die Flüssigkeit reduziert nun stark die Fehlingsche Lösung. Beim Trocknen geht die Acidcellulose unter Verlust eines Mol. Wasser in *Acidcelluloselacton* $C_{36}H_{60}O_{31}$ über, eine hellgraue, harte, spröde, hornähnliche Masse, die in Natronlauge unlöslich und durch Salzsäure nicht mehr leicht spaltbar ist. — III. *Nitrohydrocellulosen* von gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften entstehen, wenn Cellulose, Hydral- oder Acidcellulose nitriert werden. Es wurden stets 4 g der Substanz mit 40 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 versetzt und bei 85° verrührt. Dabei entwickelt sich keine Kohlensäure, und beim Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus, der zum größten Teil in Aceton löslich ist. Der beim Eindampfen der Acetonlösung bleibende Rückstand wurde durch Alkohol in einen darin löslichen und einen unlöslichen Anteil getrennt. Das in Alkohol leicht lösliche Nitroprodukt ist in trockenem Zustande eine zerreibliche Masse, das unlösliche bildet nicht zerreibliche, zusammenhängende Films, welche in auffallender Weise von Platinblech angezogen werden. Sowohl die alkohollöslichen als die alkoholunlöslichen Nitroprodukte erwiesen sich als Gemenge von etwa $^2/_3$ Trinitro- mit $^1/_3$ Dinitrohydrocellulose, $2\,C_{36}H_{53}O_{22}(NO_3)$, $+ C_{36}H_{56}O_{25}(NO_3)_6$. Elementarzusammensetzung, Entflammungspunkt und spezifische Drehung der alkohollöslichen Produkte aus den drei Cellulosearten wurden übereinstimmend gefunden. Bei den in Alkohol unlöslichen Verbindungen wurde nur die Zusammensetzung ermittelt. Die Bestimmung des Molekulargewichtes der alkohollöslichen Anteile nach der Methode von Landsberger[1]) führte in allen drei Fällen zu Zahlen, welche dem aus obigen Formeln berechneten Werte 1350 naheliegen. Für die *Cellulose* selbst nehmen die Verfasser die Formel $C_{72}H_{120}O_{60}$ an. *O. H.*

O. v. Faber und B. Tollens. Untersuchungen über die Oxycellulose[2]). — Über die bei der Behandlung von Cellulose mit verschiedenen Oxydationsmitteln entstehenden Oxycellulosen stimmen die bisherigen Angaben untereinander nicht überein[3]). Nach

---

[1]) JB. f. 1898, S. 50; Ber. 31, 458. — [2]) Ber. 32, 2589—2601. — [3]) Vergl. vorstehendes Referat und die dazu angegebene Literatur.

den Untersuchungen der Verfasser sind die sogenannten *Oxycellulosen* Verbindungen von einer bis vier Cellulosegruppen $C_6H_{10}O_5$ mit einer *Celloxingruppe*, der wahrscheinlich die Formel $C_6H_8O_6$ des *Glucuronsäurelactons* zukommt. Das Celloxin selbst konnte nicht isoliert werden. Beim Kochen der Oxycellulosen mit Kalk und Wasser wird es unter Bildung von *Isosaccharinsäure* und *Dihydroxybuttersäure* gelöst, während Cellulose ungelöst zurückbleibt. Zur Bereitung der Oxycellulosen dienten drei verschiedene Methoden. I. Wenn man 100 g Fichtensägespäne mit 1 kg Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 200 ccm Wasser sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt[1]), so erhält man ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $2\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$, das unter dem Mikroskop die faserige Struktur des Holzes noch deutlich zeigt. Wenn man die Salpetersäure nur drei Stunden lang einwirken läßt, so ist die Holzstruktur des Produktes noch deutlicher; die Zusammensetzung entspricht aber der Formel $3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$. Bei der Destillation mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 geben beide Produkte etwa 7 Proz. Furfurol. Von verdünnter Schwefelsäure werden sie bei 100° wenig angegriffen, bei 140° jedoch stärker unter Bildung gummiartiger Stoffe, welche die Fehlingsche Lösung reduzieren und keine Pentosenreaktion geben. Auch die Oxycellulosen selbst reduzieren Fehlingsche Lösung in der Wärme energisch und liefern bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge eine goldgelbe, gleichfalls reduzierende Flüssigkeit. Durch langes Kochen mit Wasser und kohlensaurem Kalk werden die Oxycellulosen nur in geringem Grade zersetzt. — II. Eine Oxycellulose von ziemlich den gleichen Eigenschaften, doch von der Zusammensetzung $4\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$, wurde bei zweieinhalbstündigem Kochen von reiner Baumwolle (Verbandwatte) mit Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. erhalten. Bei der Destillation mit Salzsäure gab dieses Produkt aber nur 2,3 Proz. Furfurol. Wird diese Oxycellulose noch weitere anderthalb Stunden lang mit Salpetersäure erwärmt, so geht sie in ein anderes Produkt, $3\,C_6H_{10}O_5 + C_6H_8O_6$, über, das in feuchtem Zustande gallertartig ist, sich leicht in verdünnter Natronlauge und Ammoniak löst, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge eine gelbe Flüssigkeit gibt, Fehlingsche Lösung stärker als die vorausgehende Verbindung reduziert und mit Salzsäure 3,2 Proz. Furfurol liefert. — III. Eine Oxycellulose von etwas abweichenden Eigenschaften und der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5 + C_6H_{10}O_6$ (oder $C_6H_8O_6$?) wurde beim

[1]) Sacc, JB. f. 1849, S. 473; Lindsey u. Tollens, JB. f. 1892, S. 2149.

Erwärmen von Baumwolle mit Brom, Wasser und kohlensaurem Kalk erhalten. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weißes Pulver, worin unter dem Mikroskop zahllose zerfallene Faserstückchen unterschieden werden können, löst sich nicht in kalten verdünnten Alkalien und Ammoniak, gibt aber mit erwärmter Natronlauge eine goldgelbe Flüssigkeit. Sie reduziert Fehlingsche Lösung, gibt mit Chlorzink-Jodlösung eine blauviolette, mit fuchsinschwefliger Säure bei längerem Stehen eine violette Färbung und liefert mit Salzsäure etwa 1,6 Proz. Furfurol. — Als Nebenprodukte bei der Behandlung von Baumwolle mit Bromwasser wurde *Zuckersäure* isoliert, bei der Oxydation der Baumwolle mit Salpetersäure *Weinsäure* und eine *Säure* $C_5H_8O_7$. — Beim Kochen der Oxycellulosen mit Calciumhydroxyd und Wasser bleibt stets ein ungelöster Rückstand von *Cellulose*, welcher sich nicht mehr in Alkalien löst, mit warmer Natronlauge keine goldgelbe Flüssigkeit mehr bildet, Fehlingsche Lösung nicht reduziert, mit Salzsäure nur 0,7 Proz. Furfurol liefert und mit Jodlösung sich violettblau färbt. Aus dem Filtrat von der Cellulose wurde ein schwer lösliches *Calciumsalz*, $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ abgeschieden, das nach seinem Löslichkeitsverhältnis und den Eigenschaften der daraus abgeschiedenen Säure, bezw. ihres Lactons, als Salz der *Isosaccharinsäure* erkannt wurde. In der Mutterlauge davon fand sich ein leicht lösliches, durch Alkohol fällbares, amorphes *dihydroxybuttersaures Calcium*, $Ca(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Die daraus dargestellten *Salze mit Zink* $Zn(C_4H_7O_4)_2$, *Cadmium* $Cd(C_4H_7O_4)_2 + 2H_2O$ und *Blei* $Pb(C_4H_7O_4)_2$ sind gleichfalls amorph. Da die Säure mit Jod und Natronlauge Jodoform erzeugt, enthält sie Methyl. Sie ist optisch aktiv und zeigte gleich nach der Auflösung eine spezifische Drehung von — 2,6°, nach zwei Tagen dagegen + 13,7°. *O. H.*

Léo Vignon. Osazone der Oxycellulosen[1]). — Nachdem Verfasser beobachtet hatte, daß Cellulose etwas Phenylhydrazin absorbiert, untersuchte er fünf verschiedene Proben von *Oxycellulose*, wovon die eine mit Kaliumchlorat und Salzsäure, die zweite mit unterchlorigsaurem Natrium, die drei anderen mit Chromsäuremischung unter verschiedenen Umständen bereitet waren, in gleicher Richtung. In der Kälte nehmen die Oxycellulosen kein Phenylhydrazin auf, wohl aber beim Erwärmen mit dem Acetat unter den Bedingungen der Osazonbildung; die Produkte sind von

[1]) Compt. rend. 128, 1038—1040; auch Bull. soc. chim. [3] 21, 600—602; frühere Mitteilungen JB. f. 1897, S. 1506, 2652; f. 1898, S. 1378.

gelber Farbe. Während die Baumwollcellulose nur 1,73 Proz. Phenylhydrazin fixierte, nahmen die verschiedenen Oxycellulosen 3,37 bis 8,48 Proz. davon auf, um so mehr, je höher sie oxydiert waren. Oxycellulose mit alkalischen Mitteln, wie Natriumhypochlorit, zu bereiten, empfiehlt sich nicht; denn sowohl die Ausbeute als die Aufnahmefähigkeit für Phenylhydrazin sind gering. Die Chloratmethode ergab 73,2 Proz. Oxycellulose, welche ihrerseits 7,94 Proz. Phenylhydrazin zu binden vermochte. Die Aufnahmefähigkeit für Phenylhydrazin bei den Oxycellulosen wächst im allgemeinen mit der Furfurolmenge, die sie zu bilden vermögen, ohne daß jedoch die beiden Zahlenreihen einander proportional wären. In der Bildung der Osazone findet Verfasser eine Bestätigung seiner Ansicht über die Konstitution der Oxycellulosen, deren Osazongruppe er folgendermaßen formuliert: $\underbrace{CO-CH}_{O}(.CH.OH)_2$ $.C(N_2HC_6H_5).CH(N_2HC_6H_5)$. *O. H.*

Edm. Jandrier. Über einige Farbenreaktionen der Oxycellulosen [1]). — Die *Oxycellulosen*, und insbesondere die nach Vignon durch Oxydation von Baumwolle mit Kaliumchlorat erhaltene, geben, wie alle Stoffe mit Aldehydfunktion, Farbenreaktionen mit Schwefelsäure und Phenolen. Zur Hervorbringung derselben gibt man einige Centigramme irgend eines Phenols in ein Proberohr, dann 1 oder 2 ccm einer Flüssigkeit, welche die Oxycellulose in Lösung oder in Suspension enthält, und läßt hierauf 1 ccm salpetersäurefreie konzentrierte Schwefelsäure vorsichtig an der Glaswand hinabfließen. Die Selbsterwärmung oder nötigenfalls mäßiges Erwärmen von außen reichen zur Erzeugung der Farbe an der Trennungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten aus. Das gewöhnliche Phenol gibt eine goldgelbe, das α-Naphtol eine violette Färbung; β-Naphtol und Hydrochinon färben braun, Resorcin braungelb, Menthol und Thymol rosenrot, Gallussäure grün, Morphin und Codeïn violett. Die Färbungen sind denjenigen sehr ähnlich, welche unter gleichen Umständen Lösungen von Zuckern mit Aldehydfunktionen, von arabischem Gummi und von Methylaldehyd liefern. *O. H.*

Gabriel Bertrand. Über die Gegenwart von Mannocellulose in dem Holzgewebe der Gymnospermen [2]). — In einer früheren Abhandlung über das Holzgewebe der Angiospermen (Mono- und Dikotyledonen) unterschied Verfasser vier Bestandteile desselben, nämlich die eigentliche Cellulose, die Vasculose von Fremy, eine

[1]) Compt. rend. 128, 1407—1408. — [2]) Daselbst 129, 1025—1028.

Harzart Lignol (früher Lignin) und das Holzgummi oder Xylan[1]. Aber schon Th. Thomsen[2]) und F. Koch[3]) fanden bei der Untersuchung von vier Coniferenarten, daß diese nur unbedeutende Mengen von Holzgummi liefern. Verfasser dehnte die Untersuchung über eine größere Anzahl von Gymnospermen aus und kam zu dem Resultat, daß bei diesen das fehlende Xylan durch *Mannocellulose* ersetzt ist. Die Zweige, Blätter, Zapfen der bearbeiteten Pflanzen gaben nach dem Ausziehen mit Wasser und Alkohol an Natronlauge fast nichts ab. Als sie dann vier bis fünf Stunden lang mit 5 proz. Salzsäure gekocht wurden, gingen sehr erhebliche Mengen von d-Mannose in Lösung. Die Untersuchung erstreckte sich auf eine Cycas- und elf Coniferenarten; die quantitativen Bestimmungen ergaben von 3,4 Proz. (bei Cupressus torulosa Don.) bis 10,0 Proz. Mannose (Splint der Eibe). Eine Sonderstellung nimmt die kleine Familie der Gnetaceen ein, welche den Übergang zwischen den Gymnospermen und Angiospermen bildet. Die drei untersuchten Arten derselben enthalten zwar ebenfalls kein Xylan; jedoch lieferte nur Ephedra distachya L. ein klein wenig, die beiden anderen Arten, Gnetum Thoa und Welwitschia mirabilis, gar keine Mannose. *O. H.*

K. Andrlík. Über den Einfluß der Saccharose auf die Bestimmung der Pentosane mittels der Phloroglucinmethode, mit besonderer Berücksichtigung der Zuckerfabrikprodukte[4]). — Die Furfurolbestimmung nach der Phloroglucinmethode gibt bei Anwesenheit von Saccharose zu hohe Resultate. Bei Kontrollversuchen hat Verfasser in Gemischen mit reiner Saccharose 0,6 bis 0,89 Proz. zuviel Arabinose gefunden. Die Furfurol liefernden Substanzen befinden sich im Diffusionssafte und in den saturierten Säften nur zum geringsten Teile; die Hauptmenge geht, soweit sie nicht schon durch den Saturationsschlamm entfernt ist, in die Melasse über. *Kühn.*

Otto Hehner und W. P. Skertchly. Die Bestimmung der Pentosane und ihre Anwendung in der Nahrungsmittelanalyse[5]). — Die Verfasser bestimmten nach den Methoden von Tollens und Councler den Pentosangehalt verschiedener Nahrungs- und Genußmittel. Sie fanden, daß für die Beurteilung der Frage, ob Senfmehl, gemahlener Pfeffer, Kakao mit gemahlenen Hülsen oder Schalen vermengt sind, der Gehalt an Pentosanen maßgebender ist, als der an Rohfaser. Bei Kaffee und Cichorie in geröstetem

[1]) JB. f. 1892, S. 2139, 2457. — [2]) JB. f. 1879, S. 896. — [3]) JB. f. 1886, S. 1809. — [4]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhm. **23**, 314—323. — [5]) Analyst **24**, 178—183.

Zustande läßt die Bestimmung der Rohfaser wegen der unlöslichen Röstprodukte ganz im Stich; wenn sie sich auch bezüglich ihres Pentosangehaltes nicht viel unterscheiden, kann dieser doch zur Erkennung von Gemengen nützlich sein. *O. H.*

O. Kellner, Fr. Hering und O. Zahn. Zur Bestimmung der pentosanfreien Rohfaser nach J. König [1]). — Nach J. König [2]) hergestellte Rohfaserproben enthielten noch 2,38 bis 3,31 Proz. Pentosan, nach der Weender-Methode bereitete 16,08 bis 21,19 Proz. Wenn man in Rohfaser, die nach dem Weender-Verfahren dargestellt ist, den Gehalt an Asche, Stickstoffverbindungen und Pentosanen ermittelt und dieselben in Abzug bringt, so stimmt der Rest mit der Rohfaser nach König entweder ganz überein oder bleibt bis etwa 2 Proz. hinter dieser zurück, letzteres wegen der kleinen in der Rohfaser nach König noch enthaltenen Pentosanmenge. *O. H.*

Edm. Jandrier. Chemischer Nachweis von Pflanzenfaser [3]). — Um einen Wollstoff auf Baumwollfasern zu prüfen, wird derselbe gewaschen und eine halbe Stunde lang mit Schwefelsäure von 20° B auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird die unvollständige Lösung verdünnt und damit die auf S. 1295 beschriebene Probe angestellt. 0,01 g Resorcin gibt mit dem Produkt aus Baumwolle bei 1000facher Verdünnung eine orangegelbe Färbung. Die übrigen Phenole geben ähnliche Farbenreaktionen wie mit Oxycellulose, obwohl es sich hier nicht um diese, sondern um den aus der Cellulose entstehenden Zucker handelt. Bei der Untersuchung gefärbter Gewebe wird die Lösung im Notfall mit Tierkohle entfärbt. *O. H.*

Emil Tabary in Paris. Bleichen von Flachs, Leinengarn oder Leinwand mittels salpetriger Säure. [D. R.-P. Nr. 101285] [4]). — Das mit verdünnter Natronlauge vorbehandelte Fasermaterial wird mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natrium längere Zeit derart behandelt, daß auch die innersten Partien vollständig getränkt sind, hierauf nach dem Absperren des Überschusses des Nitrites in eine Säure eingebracht und nach eventuellem Wiederholen dieses Prozesses zur Beseitigung der Säurereste mit Soda oder Lauge und Wasser gewaschen. *Sd.*

A. Fränkel und P. Friedländer. Untersuchungen über Seidenbaumwolle [5]). — Der Seidenglanz beim Mercerisieren der

---

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 784—786. — [2]) Daselbst 1, 3; JB. f. 1898, S. 1373; vergl. auch JB. f. 1896, S. 2280. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1175—1176. — [4]) Patentbl. 20, 148. — [5]) Mitt. Technolog. Gew.-Mus. Wien [2] 8, 326—333.

Baumwolle nach Thomas und Prevost wird dadurch bedingt, daß die Cuticula entfernt wird. Da letztere als verkorkte Membran betrachtet wird, so müßte durch Kochen der Baumwolle mit alkoholischem Kali sich die im Kork vorkommende Phellonsäure gewinnen lassen. Der Nachweis dieser Säure durch die bekannte Farbenreaktion mit alkoholischer Jodlösung und Schwefelsäure gelang aber nicht; indes erhielten die Verfasser auch mit reiner Phellonsäure nicht die genannte Farbenreaktion. *Kühn.*

F. Mommer u. Co. in Barmen-Rittershausen. Herstellung mehrfarbiger mercerisierter Gewebe und Wirkwaren. [D. R.-P. Nr. 100701][1]. — Um das Abfärben mercerisierter und gefärbter Garne beim Verweben zu verhüten, sollen sie zuvor mit einer Lösung von 100 Tln. Albumin und 10 Tln. Glycerin in 1000 Tln. Wasser imprägniert werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung topischer, haltbarer, seidenartiger Glanzeffekte auf Baumwoll- oder Leinenstoffen auf dem Wege der Druckerei. [D. R.-P. Nr. 103041][2]. — Auf gespannte Baumwoll- oder Leinenstoffe wird entweder eine verdickte, kaustische Lauge mit oder ohne Zusatz von Beiz- oder Farbstoffen oder aber eine, im Bedarfsfalle mit einem Beiz- oder Farbstoff versetzte Reserve aufgedruckt, welche die Einwirkung der Lauge auf den Stoff verhindert oder aufhebt. Durch dieses stellenweise Mercerisieren werden *Stoffe mit seidenartigen Glanzeffekten* erhalten, welche dieselben auch nach dem Färben, Drucken, Dämpfen und Waschen bewahren. Beim Färben werden die mercerisierten Stellen dunkler angefärbt als die nicht mercerisierten. *Sd.*

Fritz Haber in Karlsruhe. Verfahren zum Beizen von Baumwolle und anderen Pflanzenfasern mit Chrom. [D. R.-P. Nr. 101481][3]. — Die mit dem Hydroxyd, Carbonat oder Tannat eines Erdalkalis vorgebeizte Faser wird in der Lösung von Fluorchrom oder einem anderen Chromsalz erhitzt, wobei das Chromhydroxyd in reichlicher Menge selbst aus ganz verdünnter Lösung fest haftend auf der Faser fixiert wird. Die erhaltenen Färbungen sind von besonderer Fülle, Schönheit und Echtheit. *Sd.*

August H. Prinz, Hermann Haber, Emerich Tomischka und Josef Freiherr von Brenner in Wien. Verfahren zur Aufbereitung von Pflanzenfasern, insbesondere Jute, Rhea und Ramie. [D. R.-P. Nr. 104504][4]. — Die *Rohfasern* (Jute, Ramie, Rhea)

[1]) Patentbl. 20, 24. — [2]) Daselbst, S. 463. — [3]) Daselbst, S. 185. — [4]) Daselbst, S. 697.

werden in der Kälte mit Ätznatronlauge vom spez. Gew. 1,035, hierauf mit gasförmigem Chlor und nach dem Auswaschen wieder mit Ätznatronlauge behandelt. *Sd.*

Axel Krefting in Christiania. Eine Ausführungsform des durch Patent Nr. 95185 geschützen Verfahrens zur Herstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe der Tangarten. [D. R.-P. Nr. 101484][1]). — Durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf die nach Patent Nr. 95185 [2]) hergestellte Lösung des *Tangs* werden bei Gegenwart von Kochsalz die *organischen Stoffe* entfärbt niedergeschlagen. — Nach einem weiteren Patente desselben D. R.-P. Nr. 101503 [3]) wird der gründlich mit Wasser, zweckmäßig unter Zusatz eines Kalksalzes und eines Antisepticums, ausgewaschene Tang, statt einer Vorbehandlung mit Säuren unterworfen zu werden, sogleich in eine verdünnte kalte Lösung von Alkali oder Alkalicarbonat gebracht. Durch die Behandlung soll die vorzeitige Lösung organischer Stoffe sowie deren Gärung vermieden werden. *Sd.*

Oscar Franz Hugo Meister in Dresden. Fixierung von Türkischrotöl oder ähnlichen Präparaten auf der Textilfaser. D. R.-P. Nr. 101094][4]). — Die mit den entsprechenden Präparaten getränkten Textilstoffe werden in der eventuell angesäuerten wässerigen Lösung eines leicht löslichen Salzes kalt oder heiß behandelt. *Sd.*

W. Ch. Kipling und Eward Arnold in Sudbury, England. Verfahren zum Wasserdichtmachen von Geweben. [D. R.-P. Nr. 101709][5]). — *Textilstoffe*, besonders Seide, werden durch Behandeln mit einer Mischung von Lösungen von Natriumacetat, Gerbsäure und Essigsäure *undurchlässig* für Feuchtigkeit, haltbarer, leichter zu färben und von feinerem Griff und Glanz, ohne daß die Faser irgend wie darunter leidet. *Sd.*

R. Kayser. Zur Prüfung von Papier auf Anwesenheit metallschädlicher Substanzen [6]). — Verfasser beschreibt eine Modifikation seines schon früher veröffentlichten Verfahrens [7]) zur Prüfung von Papier auf Anwesenheit metallschädlicher Stoffe. *Kühn.*

Karl A. Zschörner in Wien. Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Torf. [D. R.-P. Nr. 102616][8]). — Der gewaschene *Torf* wird unter möglichst hohem hydrostatischem Drucke

---

[1]) Patentbl. 20, 112. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1376. — [3]) Patentbl. 20, 112. — [4]) Daselbst, S. 76. — [5]) Daselbst, S. 205. — [6]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 43—45. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 1887, S. 393. — [8]) Patentbl. 20, 362.

zunächst mit schwachen Alkalilösungen (nicht über 2 Proz.) mehrmals ausgelaugt, hierauf mit einer schwachen Calcium- oder Natriumhypochloritlösung (1 bis 2° B) aufgeschlossen und dann abermals mit schwachen Alkalilösungen (ungefähr 1 Proz.) ausgelaugt. *Sd.*

Friedrich Czapek. Über die sogenannten Ligninreaktionen des Holzes[1]. — Die Abhandlung enthält zunächst eine historisch-kritische Übersicht über die zahlreichen, in chemischen, botanischen und technischen Zeitschriften zerstreuten Untersuchungen zur Chemie des Holzes im allgemeinen und über die Ligninreaktionen insbesondere. In bezug auf letztere kommt der Verfasser zu folgenden Schlüssen: 1. Ob der Bestandteil des Holzes, der mit Phloroglucin und anderen Reagenzien Farbenreaktionen gibt, Aldehydnatur besitzt, ist bis jetzt noch unentschieden. 2. Man kann die Reaktionen auch nicht auf Furfurol beziehen, weil dieses aus Pentosen nur mit mehr Salzsäure und bei höherer Temperatur entsteht, als sie für die Phloroglucinreaktion des Holzes notwendig sind. 3. Die bisherigen Versuche, das Substrat der Ligninreaktionen aus dem Holze zu isolieren, waren erfolglos. — Durch eigene Versuche fand Verfasser, daß man aus jeder Holzart durch Auskochen mit Alkohol, Äther, Benzol Extrakte gewinnen kann, welche die Ligninreaktion mehr oder weniger stark geben; doch ist die Menge der färbenden Substanz zu gering und sie zu sehr mit anderen Stoffen verunreinigt, als daß man sie nach dieser Methode rein erhalten könnte. In größerer Menge läßt sich der chromogene Stoff, von dem Verfasser *Hadromal* genannt, durch sechs- bis achtstündiges Auskochen von feinem Holzpulver mit konzentrierter Zinnchlorürlösung gewinnen. Dieser Lösung wird das Hadromal nachher mit Benzol entzogen. Versuche, die Verbindung durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin, sowie durch Auflösen in Natriumbisulfit und Wiederausfällen zu reinigen, waren nur von mäßigem Erfolge, so daß von einer Elementaranalyse Abstand genommen wurde. Farblose, nadelförmige Kristalle von Hadromal wurden nur in ganz geringer Menge erhalten; meist bildet es ein hellgelblich braunes, kristallinisches Pulver, welches die Ligninreaktionen äußerst intensiv und in denselben Nuancen gibt, wie das Holz. Es schmilzt zwischen 75 und 80°, nachdem es zwischen 50 und 60° schon etwas gesintert ist. Das Hadromal ist von angenehmem, aromatischem, erst beim Erwärmen recht hervortretendem Geruch. Es löst sich schwer in heißem Wasser und kaltem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. Von Alkalien wird

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 27, 141—166.

es mit gelber Farbe aufgenommen. Das Hadromal reduziert ammoniakalische Silberlösung, doch nicht Fehlingsche Flüssigkeit; es gibt Aldehyd- und Phenolreaktionen. Es ist sehr wahrscheinlich ein aromatischer Aldehyd, jedoch von Vanillin bestimmt verschieden. Der Gehalt an Hadromal, wovon die „Ligninreaktionen“ desselben im wesentlichen abhängen, übersteigt keinenfalls 1 bis 2 Proz. der Trockensubstanz des Holzes. Zum kleinen Teil findet es sich frei in der Holzsubstanz; zum größten Teil ist es mit der Cellulose in ätherartiger Verbindung vorhanden, die durch kochende Zinnchlorürlösung quantitativ gespalten wird. *O. H.*

G. A. Le Roy. Nachweis von Holzmehl in Mehlen und Kleien[1]. — Verfasser bedient sich hierzu als Reagens einer Mischung von 15 ccm 90- bis 95 proz. Alkohol, 15 ccm Wasser, 10 ccm sirupöser Phosphorsäure und 1 g Phloroglucin. 1 bis 2 ccm dieses Reagens gibt man in einen Porzellantiegel, dazu eine geringe Menge des zu prüfenden Produktes und erwärmt gelinde. Während die normalen Bestandteile des Mehles und der Kleie sich nur ganz schwach färben, wird Holzmehl alsbald und in zunehmendem Grade rot gefärbt. *Kühn.*

Carl Goldschmidt. Über Sulfitabfalllauge[2]. — Verfasser scheidet die hydroxylhaltigen, organischen Verbindungen der *Sulfitlauge*, hauptsächlich *Pentosen*, durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali als *Benzoësäureester* ab. Durch Kochen mit Wasser werden dann die Ester verseift und die Pentosen in freiem Zustande erhalten. Dieselben sollen als Düngemittel Verwendung finden. *O. H.*

Heinrich Seidel und Ludwig Hanak. Über Sulfitcelluloseablauge. [IV. Mitteilung][3]. — Verfasser haben in der Ablauge die Anwesenheit von Furfurol nachgewiesen. Der Schwefel der Ablauge läßt sich durch Chlorkalk völlig abspalten, so daß ein schwefelfreies Produkt erhalten wird; doch ist diese Methode im großen nicht anwendbar. Von dem Schwefelgehalt der Ablauge werden 2,08 Proz. in der Asche in Form von Schwefelsäure und 4,23 Proz. in den Verbrennungsgasen gefunden. Der Verlust von 1,23 Proz. von dem Gesamtgehalt erklärt sich durch Entweichen von unoxydierter schwefliger Säure sowie dadurch, daß sich in der Asche auch Sulfide finden. Die reduzierende Wirkung der

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 221—222. — [2]) Chemikerzeit. 23, 867; vergl. JB. f. 1898, S. 1373. — [3]) Mitt. Technolog. Gew.-Mus. Wien [2] 8, 337—347.

Ablauge ist nicht der schwefligen Säure, sondern den organischen Schwefelverbindungen zuzuschreiben. Verfasser beschreiben zum Schluß die Versuche zur Verwertung der Abfallprodukte in der Industrie und Landwirtschaft. *Kühn.*

Heinrich Seidel und Ludwig Hanak. Über Sulfitcelluloseablauge. [V. Mitteilung][1]). — Verfasser haben die Ablauge als Reduktionsmittel in der Indigofärberei und -druckerei mit günstigem Erfolge angewendet. *Kühn.*

G. Lunge und E. Weintraub. Beiträge zur Kenntnis der Nitrocellulose[2]). — I. Als höchsten durch Gemische von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure zu erreichenden Nitrierungsgrad bezeichnet Eder[3]) das Hexanitrat (bezogen auf C_{12}), Vieille[4]) dagegen eine 11 fach nitrierte Cellulose (mit C_{24}). Die Verfasser resumieren die Resultate ihrer bezüglichen Versuche folgendermaßen. In Übereinstimmung mit Vieille ist die höchste durch Nitrierung der Baumwolle mit Salpeter-Schwefelsäure zu erreichende Nitrierungsstufe die *11 fach nitrierte Cellulose.* Die Existenz der 12fach nitrierten muß aber zugegeben werden, da man auf anderem Wege (mit Salpetersäure und Phosphorpentoxyd) zu Produkten gelangt, die einen der Hexanitrocellulose sehr nahe liegenden Stickstoffgehalt zeigen. — II. Bezüglich der Löslichkeit der Pentanitrocellulosen gelangen die Verfasser zu folgenden Ergebnissen: Die durch Nitrieren mit Gemischen von konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure entstehende *Pentanitrocellulose* ist in Äther-Alkohol *unlöslich.* Die Löslichkeit der mit jenen Gemischen entstehenden Produkte scheint erst zu beginnen (in Übereinstimmung mit Vieille), wenn der Gehalt an Stickstoff auf etwa 190 ccm Stickoxyd aus 1 g nitrierter Cellulose heruntergeht. Die Annahme, daß in diesem Produkt ein einheitlicher Stoff, die *Enneanitrocellulose* (C_{24}) vorliegt, ist mindestens ebenso berechtigt, wie die Annahme eines Gemenges von Penta- und Tetranitrocellulose (C_{12}) nach Eder. Durch Methoden, bei denen die Cellulose vor der Nitrierung, oder die Nitrocellulose nachher in *Lösung* gebracht werden, gelingt es hingegen, zu Nitroderivaten *einfacherer Cellulosen* zu kommen, die dem Stickstoffgehalte nach als *Pentanitrocellulosen* zu betrachten sind und die sich in Äther-Alkohol und sogar in reinem Alkohol auflösen. —

---

[1]) Mitt. Technolog. Gew.-Mus. Wien [2] 8, 348—361. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 441—448 u. 467—475. — [3]) JB. f. 1879, S. 834; f. 1880, S. 1005; vergl. Hoitsema, JB. f. 1898, S. 1377. — [4]) JB. f. 1882, S. 1127; vergl. Vignon, JB. f. 1898, S. 1378.

III. Der Einfluß des Verhältnisses zwischen den *Mengen der Schwefelsäure und Salpetersäure* auf den Nitrierungsvorgang wurde mit nachstehenden Resultaten untersucht: Mit der Vermehrung der Schwefelsäuremenge sinkt die Geschwindigkeit des Vorganges außerordentlich rasch; gleichzeitig verringert sich auch der Stickstoffgehalt des erreichbaren höchstnitrierten Produktes. Der höchste Stickstoffgehalt wurde mit $^1/_4$ Tl. Schwefelsäure auf 1 Tl. Salpetersäure, und zwar schon nach halbstündiger Reaktionsdauer erreicht. Verwendet man mehr als 8 Tle. Schwefelsäure auf 1 Tl. Salpetersäure, so enthält das Endprodukt stets *unangegriffene Cellulose.* Mit schwefelsäurereichem Nitrierungsgemisch zerfällt die Cellulose in feinfaseriges Pulver. — IV. Der Einfluß der *Temperatur* wurde an dem im Fabrikbetriebe angewandten Nitrierungsgemisch von 3 Tln. Schwefelsäure auf 1 Tl. Salpetersäure untersucht. Mit steigender Temperatur vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit; der erreichbare Nitrierungsgrad sinkt etwas, wenn man von Zimmertemperatur auf 40° übergeht, bleibt aber dann bei weiterer Temperatursteigerung bis 80° so gut wie konstant. Hauptsächlich leidet unter der Erhöhung der Temperatur aber die Ausbeute, indem die schnell gebildete Nitrocellulose nachträglich wieder zerstört wird; gleichzeitig leidet auch die Struktur; das Produkt wird kurzfaserig und brüchig. — V. Die Gegenwart von *Stickstoffperoxyd* in der Salpetersäure äußert sich erst bei dem hohen Gehalte von 12 Proz. in einer Verminderung des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose. Für die Praxis, wo nicht über 6 Proz. Stickstoffperoxyd vorkommen, dürfte dasselbe auf Ausbeute und Nitrierungsgrad ohne Einfluß sein. — VI. Das Verhalten der Schießbaumwolle im *Polarisationsmikroskop*[1]) hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung, sondern auch von der physikalischen Struktur der Faser ab. Die höchstnitrierten Produkte erscheinen im polarisierten Lichte *hell- oder dunkelblau. Unangegriffene Cellulose* ist selbst in Spuren an ihrem sehr *intensiven, hellgelben bis rötlichen Aufleuchten* zu erkennen. Bei Gegenwart von 5 Proz. unangegriffener Cellulose ist schon ein großer Teil des Gesichtsfeldes gelb; bei 10 bis 15 Proz. werden die Polarisationserscheinungen der nitrierten Fasern vollständig verdeckt. — VII. Zur *quantitativen Bestimmung der unangegriffenen Cellulose* im Nitroprodukt erwies sich die in den Lehrbüchern empfohlene Behandlung mit Schwefelnatriumlösung als unzulänglich. Es wurde daher ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Zersetzung

[1]) Vergl. Morton-Liebschütz, JB. f. 1891, S. 2564.

der Nitrocellulose in Acetonlösung durch Natriumäthylat beruht. Auf Cellulose hat das Gemisch von Natriumäthylat, Alkohol und Aceton keine Wirkung. Die nach dieser Methode, deren nähere Beschreibung im Original nachzusehen ist, erhaltenen Resultate stimmen untereinander auf 0,1 bis 0,2 Proz. überein. *O. H.*

Léo Vignon. Wirkung von Kali auf die Oxynitrocellulose[1]. — Darüber wurde nach anderer Quelle im vorigen Jahre referiert. *O. H.*

C. Hoitsema. Über die Stabilität von Schießwolle und rauchschwachem Pulver[2]. — Verfasser bespricht die bekannte Erfahrung, daß Schießbaumwolle und rauchschwache Pulver, welche längere Zeit einer relativ geringen Temperaturerhöhung ausgesetzt waren und nachher einer Stabilitätsprobe unterworfen werden, dieser Probe immer schlechter genügen, als vor dem Verweilen in höherer Temperatur[3]. Die Ursache der Erscheinung kann in der Bildung kleiner Mengen von Säuren gesucht werden, welche die Zersetzung beschleunigen, oder man kann an die katalytische Wirkung von Spuren salpetriger Säure, bezw. des zunächst entwickelten Stickoxydes denken, wodurch die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure erheblich gesteigert wird. Die Frage, ob die ersten nitrosen Dämpfe von der eigentlichen Schießbaumwolle oder von sogenannten Verunreinigungen herrühren, bleibt dabei vollständig unberührt. Aber nicht bloß beim Erwärmen, sondern auch bei längerem Lagern in gewöhnlicher Temperatur kann in völlig ausgewaschener, ursprünglich säurefreier Schießbaumwolle eine anfangs minimale, allmählich sich beschleunigende Zersetzung unter Bildung von Säuren stattfinden. Denn jede chemische Reaktion vollzieht sich bei jeder Temperatur, wenn auch um so langsamer, je niedriger die letztere. Überdies ist die Zersetzung der Schießbaumwolle exothermisch. Durch Beimischung von Carbonaten oder Aminen sucht man entstehende salpetrige Säure unschädlich zu machen. Der Begriff der absoluten Stabilität einer Schießbaumwolle hat keinen Sinn. Die Stabilitätsproben können nur ein Urteil darüber ergeben, ob die Explosivstoffe im Laufe der Zeit mit Wahrscheinlichkeit einer rapiden Zersetzung anheimfallen werden oder nicht. Die bisher vorgeschlagenen Stabilitätsproben[4] beruhen alle auf dem nämlichen Prinzip und unterscheiden sich nur durch die Mittel, wodurch die beginnende Zersetzung

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 597—599; JB. f. 1898, S. 1378. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 705—710. — [3]) Vergl. Thomas, JB. f. 1898, S. 1379. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1379 ff.

sichtbar gemacht wird. Die von Thomas empfohlene „reine Wärmeprobe" hält Verfasser wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit und des großen Zeitaufwandes für einen Rückschritt; er zieht seine im vorigen Jahre beschriebene Abänderung der Abel-Guttmannschen Probe vor. *O. H.*

F. W. Smith. Bemerkungen zur Analyse von Dynamit und Gelatine-Dynamit [1]). — 1. *Dynamit.* Durch fünftägiges Trocknen von 10 g Dynamit im Exsiccator über Schwefelsäure bestimmt man den Feuchtigkeitsgehalt. Die gleiche Menge wird im Goochtiegel mit Äther erschöpft und der Rückstand im Luftbade bei 80° zwei bis drei Stunden lang getrocknet. Der Gewichtsverlust weniger Feuchtigkeit gilt als Nitroglycerin. Im Falle der Dynamit nur aus Nitroglycerin und Kieselgur besteht, ist die Extraktion schwieriger; sie wird dann zweckmäßig im Becherglase vorgenommen und der Rückstand nachträglich in den Tiegel gespült. Der Tiegelinhalt wird hierauf mit kaltem Wasser ausgezogen und das Wasser durch Aceton verdrängt. Die Gewichtsabnahme wird als Natriumnitrat in Rechnung gesetzt. Durch Veraschen des Rückstandes bestimmt man den Gehalt an Holzstoff, Mehl oder Kleie, wenn das Gewicht der Asche nicht mehr als 0,1 Proz. des Dynamits beträgt, also keine mineralischen Stoffe zur Absorption des Nitroglycerins verwendet wurden. Andernfalls ist auf die Anwesenheit von basischem Magnesiumcarbonat Rücksicht zu nehmen, das beim Glühen die Hälfte seines Gewichtes einbüßt. Dann zieht man den Glührückstand mit Salzsäure aus und trocknet ihn wieder. Die Gewichtsdifferenz ist vom Glühverlust abzuziehen und das Doppelte derselben als Magnesiumcarbonat in Rechnung zu stellen. Den Rückstand von der Salzsäureextraktion prüft man unter dem Mikroskop auf Kieselgur, Glimmer u. dergl.; mitunter besteht er aus einer kleinen Menge Eisenoxyd zur Färbung des Dynamits. Lunges Nitrometer kann zur Kontrolle der Analyse dienen. 0,5 g Dynamit werden in ein Wägegläschen abgewogen und mit 10 ccm reiner Schwefelsäure übergossen. Nach 12- bis 18stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist Lösung eingetreten. Die Mischung wird dann in das Nitrometer gebracht und durch kurzes Erwärmen zersetzt. Das Resultat wird zweckmäßig in Kubikcentimetern Stickoxyd auf das Gramm ausgedrückt. Beim Vergleich mit der Extraktionsanalyse ist zu berücksichtigen, daß das angewandte Natriumnitrat gewöhnlich 96- bis 98prozentig ist. — 2. *Gelatine-Dynamit* ist viel schwerer zu analysieren; außer den Bestandteilen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 425—431.

des Dynamits enthält er noch Schwefel, Harz und Schießbaumwolle. Die Feuchtigkeitsbestimmung geschieht wie beim Dynamit. Durch Extraktion von etwa 15 g in einer Filtrierpapierkapsel mit Chloroform im Soxhletapparat wird die Gesamtmenge von Nitroglycerin, Schwefel und Harz ermittelt. Darauf zieht man das Natriumnitrat mit kaltem Wasser und aus dem gewogenen Trockenrückstande die Schießbaumwolle mit Aceton aus. Was noch zurückbleibt, besteht aus Holzstoff und mineralischen Absorptionsmitteln und wird, wie oben beschrieben, weiter behandelt. Die Chloroformlösung wird zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Eisessigsäure aufgenommen, der zurückbleibende Schwefel in einem Goochtiegel mit etwas Alkohol zur Entfernung des Harzes gewaschen, getrocknet und gewogen. Zur Bestimmung des Nitroglycerins zieht man eine gewogene Menge des ursprünglichen Pulvers in einem Becherglase mit Äther aus, überläßt die filtrierte Ätherlösung in der Kälte der freiwilligen Verdunstung, spült den Rückstand nach 12 Stunden mit Essigsäure in ein Nitrometer und zersetzt ihn daselbst. Beim Verdunsten des Äthers findet immer ein kleiner Verlust von Nitroglycerin statt, so daß die Resultate um etwa 1 Proz. zu niedrig ausfallen. Das Harz wird aus der Differenz bestimmt. Etliche sogenannte flammenlose Dynamite enthalten Ammoniumnitrat. Das Ammoniak wird durch Abdestillieren aus dem alkalisch gemachten wässerigen Auszuge bestimmt und als Nitrat berechnet. Die empfohlenen Untersuchungsmethoden reichen für die meisten Handelsprodukte aus; doch trifft man auch Sprengmischungen von so wunderlicher Zusammensetzung, daß ihre Analyse äußerst schwer oder ganz unmöglich wird. 3. *„Verschiedene Notizen“* betreffen die Handhabung des Nitrometers und die Analyse des Chilisalpeters; bezüglich dieser wird auf das Original verwiesen. *O. H.*

R. F. Leuschel in Weida. Verfahren zur Herstellung eines Schießpulvers. [D. R.-P. Nr. 105877][1]). — Muscineen oder Sphagneen werden mit Lösungen von Kohlenhydraten oder Glycerin getränkt, getrocknet und nitriert. Das Produkt kann noch mit Salpeter (allein oder mit chromsauren Salzen zusammen) getränkt werden. *Sd.*

The Marsden Company in Philadelphia. Verfahren zur Herstellung wasserdichter Gewebe, Seilerei-, Wirk- oder Flechtwaren. [D. R.-P. Nr. 103506][2]). — Zwischen den zur Herstellung der Waren benutzten Fäden werden Fäden von Nitrocellulose eingearbeitet und die gemischte Ware dann mit einem Lösungsmittel

[1]) Patentbl. 20, 977. — [2]) Daselbst, S. 730.

für Nitrocellulose (Essigsäureamyl- oder -äthyläther) befeuchtet. Die Lösung der Nitrocellulosefäden teilt sich den inneren Schichten des Gewebes mit, während die Außenseiten desselben ihr natürliches faseriges Aussehen behalten. *Sd.*

F. Stolle. Untersuchungen über Karamelkörper [1]). — Aus reinster Raffinade stellt Verfasser durch Erhitzen auf 180 bis 190° Karamel dar, welches in wässeriger Lösung durch Einwirkung von frischer Hefe von beigemengtem Rohrzucker befreit wird. Das im Vakuum vom Wasser befreite Präparat stellt eine rotbraune, amorphe Masse vom Schmelzp. 134 bis 136° dar und hat der Analyse nach (C:46,2 Proz., H:6,4 Proz., O:47,4 Proz.) die Formel $C_4H_6O_3$ bezw. $C_{12}H_{18}O_9$. Seine Entstehung aus Rohrzucker wird durch die Gleichung $C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12}H_{18}O_9 + 2H_2O$ wiedergegeben. Dieses Karamel ist demnach identisch mit dem von Gélis beschriebenen Karamelan. Mit Bleiessig liefert es die Verbindung $C_{12}H_{16}O_8PbO$. Mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht liefert es eine Tetraacetylverbindung, $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_4O_9$, die in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert wurde ein Monobenzoylderivat erhalten. *Kühn.*

F. Stolle. Untersuchungen über Karamelkörper. II. Quantitative Bestimmung des Karamels in wässerigen Lösungen mittels des Spektroskops [2]). — In absolutem Alkohol ist Karamel unlöslich und wird daher durch diesen aus wässerigen Lösungen gefällt. In Methylalkohol ist es leicht löslich, so daß es mit Hilfe desselben von anderen spektrokopisch aktiven Körpern getrennt werden kann. Das Karamelan hat die Eigenschaft, die blaue Seite des Spektrums mehr oder weniger auszulöschen. Bei den spektroskopischen Bestimmungen mittels des Vogelschen Universalspektroskops erreichte Verfasser eine Genauigkeit von 0,05 Proz. *Kühn.*

N. Fradiss. Über die chemische Natur des Karamels, seine Rolle in der Zuckerfabrikation und seine Bestimmung [3]). — Zur Bestimmung des Karamels wird die Melasse mit wenig Methylalkohol zur Trockne verdampft und aus dem Trockenrückstand das Karamel durch zweistündiges Kochen mit Methylalkohol am Rückflußkühler extrahiert. Aus dem Filtrat wird das Karamel durch Amylalkohol als klebrige Masse gefällt. Zur Reinigung wird die Fällung aus der methylalkoholischen Lösung mit Amyl-

---

[1]) Zeitschr. Ver. Rüb.-Ind. 1899, S. 800—807. — [2]) Daselbst, S. 839—841. — [3]) Zeitschr. Zuck.-Ind. Böhm. 23, 359—364.

alkohol zwei- bis dreimal wiederholt und das bei 90° getrocknete Produkt gewogen. Um die Menge des abgeschiedenen Karamels schnell zu ermitteln, kann dasselbe mit der Violetteschen oder Fehlingschen Lösung titriert werden. Bei Anwesenheit von Glucose ist eine zweite Titrierung nach Ausfällung mit überschüssigem basischem Bleiacetat nötig. Verfasser gibt für die Berechnung hierfür eine Formel an. Die Glucose kann auch durch Kochen mit Kalk zerstört werden. *Kühn.*

C. A. Crampton und F. D. Simons. Nachweis von Karamel in Spirituosen und Essig[1]). — Für die Beurteilung dieser Genußmittel ist es von Wichtigkeit, zu wissen, ob sie ihre Farbe langer Lagerung in hölzernen Gebinden oder einem Karamelzusatz verdanken. Von den üblichen Untersuchungsmethoden ist die Prüfung mit Fehlingscher Lösung unbrauchbar, weil die Spirituosen aus Eichenholz, zumal angekohltem, Stoffe von fast ebenso großem Reduktionsvermögen wie Karamel ausziehen. Die Fällung des Karamels mit Paraldehyd nach Amthor[2]) versagt aber bei den kleinen Mengen, welche zur künstlichen Färbung der erwähnten Flüssigkeiten genügen. Durch eine Beobachtung von Geisler[3]) aufmerksam gemacht, fanden die Verfasser in der *Walkererde* einen Stoff, welcher die natürliche Farbe der Spirituosen nur wenig, das *Karamel* dagegen sehr viel stärker absorbiert. Bei gleicher Behandlung verloren die mit Karamel gefärbten Spirituosen 40 bis 54 Proz., die natürlichen nur 8,3 bis 25 Proz. ihrer Farbe. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch die ersteren etwas natürlichen Farbstoff enthalten. Ein ursprünglich wasserheller, von den Verfassern mit Karamel gefärbter Branntwein büßte mit Walkererde 70 Proz. seiner Farbe ein. 50 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit werden in einem Becherglase mit 25 g Walkererde gut durchgemischt, eine halbe Stunde bedeckt stehen gelassen und filtriert. Die Farbenintensität vor und nach der Entfärbung wird in einem Colorimeter ermittelt. Ein unverfälschtes Getränk von etwa gleicher Farbenintensität wird zum Vergleich ebenso behandelt. Zwei Proben von natürlichem Äpfelweinessig büßten durch die Behandlung mit Walkererde nur wenig von ihrer Farbe ein. Als sie mit Karamel versetzt und abermals mit der Erde behandelt wurden, nahmen sie fast vollständig ihre ursprüngliche Farbe wieder an. *O. H.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 355—358. — [2]) JB. f. 1885, S. 1979. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 20, 110.

Amine.

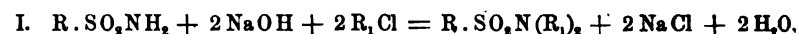
A. Astruc. Alkalimetrie der Amine[1]). — Veranlaßt durch die Mitteilung von Berthelot[2]) berichtet Verfasser über ähnliche titrimetrische Versuche mit *Phenolphtaleïn* und *Helianthin* (Methylorange). Von Aminen wurden untersucht: I. Die vier Methylderivate, sowie die vier Äthylderivate des Ammoniaks, Mono-, Di- und Tripropylamin, n-Butylamin, i-Butylamin, Amyl- und Diamylamin. II. Anilin, o- und p-Toluidin, α- und β-Naphtylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin. Durch die angewandten Indikatoren lassen sich zwei verschiedene Basizitäten charakterisieren. Die rein fetten Amine (Gruppe I) verhalten sich in Übereinstimmung mit den thermochemischen Daten beiden Reagenzien gegenüber wie starke einsäurige Basen. Die primären aromatischen Amine (Gruppe II) wirken als schwache einsäurige Basen nur auf Methylorange, nicht auf Phenolphtaleïn. Ein zweites aromatisches Radikal, z. B. im Diphenylamin, beseitigt jede basische Wirkung auf beide Indikatoren. Das Paraphenylendiamin ist trotz seiner zwei Amide neutral gegen Phenolphtaleïn und einsäurig gegen Helianthin. Der letztere Farbstoff eignet sich zur Erkennung einer starken Säurefunktion und einer schwachen Basisfunktion, das Phenolphtaleïn dagegen zum Nachweis einer schwachen Säure und einer starken Basis. *O. H.*

Guerbet. Neues Verfahren zur Darstellung der primären Amine[3]). — An eine ältere Beobachtung von Seifert[4]) anknüpfend, versuchte Verfasser die Säureamide mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zu Aminen zu reduzieren. Beim Erhitzen von trockenem Acetamid mit völlig wasserfreiem Amylalkohol und Natrium am Rückflußkühler entstanden ungefähr 80 Proz. der nach folgender Gleichung zu erwartenden Menge *Äthylamin*: $2CH_3.CO.NH_2 + 4H = CH_3.CH_2.NH_2 + CH_3.CO_2H + NH_3$. Aus Formamid wurde bei gleicher Behandlung nur wenig *Methylamin* erhalten; der größte Teil des Amids zersetzte sich unter Entwickelung von Ammoniak. Benzamid wird in *Benzylamin* übergeführt. Die Methode liefert die primären Amine sofort rein. *O. H.*

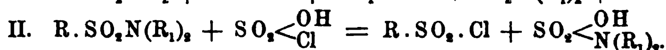
---

[1]) Compt. rend. 129, 1021—1023. — [2]) Dieser JB., S. 1342; Compt. rend. 129, 694. — [3]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 160—163; Bull. soc. chim. [3] 21, 778—780; teilweise auch Compt. rend. 129, 61—63. — [4]) JB. f. 1885, S. 1449.

Willy Marckwald in Berlin und Albert Freiherr von Droste-Huelshoff in München. Verfahren zur Darstellung sekundärer Amine der aliphatischen Reihe aus dialkylierten aromatischen Sulfamiden. [D. R.-P. Nr. 105870][1]). — Dialkylierte aromatische Sulfamide (erhalten durch Umsetzung der Sulfamide in alkoholischer Lösung mit Monohalogenalkyl) werden durch Erwärmen mit Chlorsulfonsäure gespalten, worauf das Amin durch Wirkung der Alkalien oder deren Ersatzmittel in Freiheit gebracht wird:



I. $R.SO_2NH_2 + 2NaOH + 2R_1Cl = R.SO_2N(R_1)_2 + 2NaCl + 2H_2O.$



II. $R.SO_2N(R_1)_2 + SO_2<^{OH}_{Cl} = R.SO_2.Cl + SO_2<^{OH}_{N(R_1)_2}.$

Auf diese Weise werden bloß *sekundäre Basen* gebildet. *Sd.*

Wassily Ssolonina. Über die Trennung von primären, sekundären und tertiären Aminen nach der Methode von O. Ginsberg [2]). Zweite Abhandlung [3]). — Verfasser untersucht das Verhalten von 16 primären Aminen zu $C_6H_5SO_2Cl$ bezw. zu p-$BrC_6H_4SO_2Cl$ und m-$NO_2C_6H_4SO_2Cl$, bei Gegenwart von KOH und findet, daß nicht stets das Reaktionsprodukt der Form $C_6H_5SO_2NHR$ in KOH löslich ist, in welchem Falle die Methode von Ginsberg nicht anwendbar ist. Die Isomerie übt auf die Ausbeute einen großen Einfluß aus; die normalen Amine liefern die größten Mengen von $C_6H_5SO_2NHR$ und nimmt die Löslichkeit der letzteren in KOH mit Vergrößerung des Radikals R ab, wobei aber aromatische Radikale und die CO-Gruppe, die demjenigen C-Atom benachbart ist, an das der N gebunden ist, in umgekehrtem Sinne in Rechnung kommen. — 1. *Normalbutylamin*, $C_4H_9NH_2$, gibt mit jedem der drei erwähnten Reagenzien je zwei Reaktionsprodukte, von denen stets das erste in Ätzalkalien löslich ist. *Benzolsulfonbutylamid*, ein bei —20° noch nicht erstarrendes Öl. In HNO_3 gelöst, gibt es *Benzolsulfonbutylnitramid*, farblose Kristalle vom Schmelzp. 29°, die im geschmolzenen Zustande stark unterkühlt werden können. *Dibenzolsulfonbutylamid*, Plättchen vom Schmelzp. 89 bis 90°. *p-Brombenzolsulfonbutylamid*, Schmelzp. 58°. *p-Brombenzolsulfonbutylnitramid*, Schmelzp. 37 bis 38°. *Di-p-brombenzolsulfonbutylamid*, Schmelzp. 116°. *m-Nitrobenzolsulfonbutylamid*, Schmelzp. 69 bis 70°. *m-Nitrobenzolsulfonbutylnitramid*, Schmelzp. 80 bis 81°. *Di-m-nitrobenzolsulfonbutylamid*, Schmelzp. 136°. — 2. *Propylamin*, $C_3H_7NH_2$, ergab an unlöslichem Produkt

[1]) Patentbl. 20, 959. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 404. — [3]) Daselbst 31, 640—655.

nur geringe Mengen. *Benzolsulfonpropylamid*, weiße Kristalle vom Schmelzp. 36°. *Benzolsulfonpropylnitramid*, Schmelzp. 34 bis 35°. *p-Brombenzolsulfonpropylamid*, weiße Kristalle vom Schmelzp. 65°. *p-Brombenzolsulfonpropylnitramid*, Schmelzp. 44°. *Dibenzolsulfonpropylamid* (?), Schmelzp. 65°. *Di-p-brombenzolsulfonpropylamid*, Schmelzp. 127°. 3. *Methylamin*, CH_3NH_2, gibt beide Produkte, *Benzolsulfonmethylamid* und *Dibenzolsulfonmethylamid*, Schmelzp. 104 bis 105°. — 4. *Äthylamin*, $C_2H_5NH_2$, gibt fast ausschließlich das lösliche *Benzolsulfonäthylamid* neben einer geringen Menge unlöslichen Öles. *p-Brombenzolsulfonäthylamid*, weiße Kristalle vom Schmelzp. 81°. *Di-p-brombenzolsulfonäthylamid*, Blätter vom Schmelzp. 132° in verschwindender Menge. — 5. *Pseudobutylamin*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{CH_3}{>}CHNH_2$, gibt nur das in Ätzalkali lösliche *Benzolsulfonpseudobutylamid*, weiße Nadeln vom Schmelzp. 70,5°. *p-Brombenzolsulfonpseudobutylamid*, Schmelzp. 80° und *m-Nitrobenzolsulfonpseudobutylamid*, Schmelzp. 58°. — 6. *Isopropylamin*, $(CH_3)_2CHNH_2$, gibt gleichfalls nur die löslichen Produkte. *Benzolsulfonisopropylamid*, Schmelzp. 26°. *Benzolsulfonisopropylnitramid*, Schmelzp. 35°. *p-Brombenzolsulfonisopropylamid*, Schmelzp. 99,5°. *p-Brombenzolsulfonisopropylnitramid*, Schmelzp. 82 bis 83°. — 7. *Amylamin*, *2-Aminopentan*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_3H_7}{CH_3}{>}CHNH_2$, ergibt nur lösliches *Benzolsulfonamylamid*, Schmelzp. 40°. — 8. *5-Amino-1-hexen*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2CH(NH_2)CH_3$, liefert das lösliche $C_6H_5SO_2NHC_6H_{11}$. Schmelzp. 36,5 bis 37°. — 9. *Allylamin* gibt lösliches *Benzolsulfonallylamid*. Schmelzp. 39 bis 40°. — 10. und 11. *Anilin* und *Metaxylidin* geben sowohl lösliches $C_6H_5SO_2NHR$ als auch bei einem großen Überschuß an $C_6H_5SO_2Cl$ das in KOH unlösliche $(C_6H_5SO_2)_2NR$ in geringer Menge. *Dibenzolsulfonanilid*, weiße Kristalle vom Schmelzp. 128 bis 129°. *Benzoylbenzolsulfonanilid*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5SO_2}{C_6H_5CO}{>}NC_6H_5$, wird durch Einwirkung eines großen Überschusses von Benzoylchlorid auf Benzolsulfonanilid erhalten. Schmelzp. 112 bis 113°. *Benzolsulfonmetaxylid*, weiße Prismen vom Schmelzp. 130 bis 131°. *Dibenzolsulfonmetaxylid*, weiße Prismen, Schmelzp. 142°. — 12. Heptylamin, $CH_3(CH_2)_5CH_2NH_2$. Das aus ätherischer Lösung bei einem großen Überschuß von Amin erhaltene *Benzolsulfonheptylamid* stellt ein in Ätzalkalien im Gegensatz zu den vorhergehenden Produkten unlösliches Öl dar, das bei —20° in eine kristallinische Masse übergeht, die bei Zimmertemperatur schmilzt.

Benzolsulfonheptylnitramid, weiße Kristalle vom Schmelzp. 39,5°. *Dibenzolsulfonheptylamid*, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 91°. — 13. Ähnlich verhält sich *α-Camphylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$. *Benzolsulfon-α-camphylamid* stellt eine bei — 20° noch nicht erstarrende gelbliche, dicke Flüssigkeit dar. Das auf gewöhnliche Weise dargestellte Diamid konnte aus dem zähen Gemisch beider Produkte nicht in reinem Zustande isoliert werden. Die Einwirkung der beiden anderen Reagenzien ergab ähnliche, in KOH unlösliche, zähflüssige Massen. — 14. Das *Isoundecylamin*, *2-Aminoundekan*, $CH_3.CHNH_2C_9H_{19}$, gibt wiederum in KOH unlösliches *Benzolsulfonisoundecylamid*, Schmelzp. 64 bis 65°. — 15. *Aminomenthan*, $C_{10}H_{17}ONH_2$, gibt das leicht lösliche Produkt $C_6H_5SO_2NHC_{10}H_{17}O$. Nadeln vom Schmelzp. 82 bis 85°. — 16. Aus *Diaminohexahydrocymol*, $C_{10}H_{18}(NH_2)_2$, wird ein in Ätzalkalien unlösliches Produkt erhalten, das nicht genügend analysenrein isoliert werden konnte. — Sämtliche angeführten Verbindungen sind in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol mehr oder weniger leicht, in warmem Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Sie wurden analysiert und zum Teil auch das Molekulargewicht bestimmt. — Zum Schluß führt Verfasser die Messungsresultate von Wernadski über die hemiëdrisch monoklinen Kristalle des Dibenzolsulfonbenzylamids an, über das bereits berichtet. *Lj.*

W. Marckwald. Über das Verhalten der Sulfamide primärer Amine gegen Alkali [1]). — Verfasser prüfte die Angabe von Ssolonina [2]), daß manche primäre Amine in Alkali unlösliche Benzolsulfamide geben, die Hinsbergsche Trennungsmethode [3]) für primäre und sekundäre Amine also nicht immer anwendbar sei, an dem auch von Ssolonina untersuchten *Benzolsulfo-n-heptylamid* nach. Diese bei Zimmertemperatur ölige Verbindung löst sich in Natronlauge allerdings nicht auf; sie geht aber beim Schütteln mit konzentrierter Lauge in das kristallinische *Natriumsalz* $C_6H_5.SO_2.NNa(C_7H_{15})$ über. Dieses Salz ist in Äther kaum, in Alkohol sehr leicht löslich und läßt sich aus Aceton, worin es nur in der Hitze ziemlich leicht löslich ist, umkristallisieren. Es löst sich selbst in verdünnter Natronlauge nur schwer, entzieht ihr aber etwas Wasser und bildet ein auf der Lauge schwimmendes Öl. Durch Wasser wird das Natriumsalz teilweise hydrolytisch gespalten. Die von Ssolonina weiter noch beobachtete Unlöslichkeit der Benzolsulfamide des Isoundecylamins und α-Camphyl-

---

[1]) Ber. 32, 3512—3513. — [2]) Siehe vorstehendes Referat. — [3]) JB. f. 1890, S. 1760.

amins wird höchst wahrscheinlich gleichfalls auf die Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze in Laugen zurückzuführen sein. Ausnahmen von der Hinsbergschen Regel bilden diese Amine sonach nicht.

O. H.

Oechsner de Coninck. Oxydation sekundärer und tertiärer Amine [1]). — Im Anschluß an frühere Mitteilungen ähnlichen Inhalts [2]) berichtet Verfasser, daß das Hydrochlorid des Dimethylamins mit Chromsäuremischung nur eine Spur Kohlensäure gibt, das Trimethylaminsalz gar nicht angegriffen wird. Pyridin wird nicht verändert, α- und β-Picolin werden unter Kohlensäureentwickelung nur wenig oxydiert. Dagegen werden β-Lutidin, α-Collidin und β-Collidin beim Erwärmen mit dem Reagens ziemlich leicht zersetzt. Synthetisches Chinolin und ein Lepidin aus Steinkohlenteer wurden leicht oxydiert. Azobenzol wird bei mäßiger Wärme zersetzt unter Entwickelung von Kohlendioxyd und einer Spur Stickstoff. *O. H.*

James F. Norris und Arthur J. Franklin. Die Zusammensetzung des Jodstickstoffs und die Wirkung des Jods auf die fetten Amine [3]). — Wenn Triäthylamin und Jod in molekularer Menge und unter Benutzung von Äther oder Kohlenstofftetrachlorid als Lösungsmittel in der Kälte zusammengebracht werden, so bilden sich als nachweisbare Reaktionsprodukte *Triäthylaminhydrojodid* $(C_2H_5)_3NHJ$, weiße Kristalle vom Schmelzp. 175 bis 176°, und ein öliges *Perjodid* $(C_2H_5)_3N, HJ.J_2$. Letzteres wird von kaltem Wasser nicht verändert; mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt es heftig Jodwasserstoff [4]). Das ölige Perjodid entsteht auch, wenn konzentrierte wässerige Lösungen von Triäthylamin und Jod-Jodkalium vermischt werden; beim Zusammenbringen verdünnter Lösungen schlägt sich Jodoform nieder. Aus Tripropylamin und Jod, in Äther oder Tetrachlorkohlenstoff gelöst, wurde ein *Tripropylamindijodid* $(C_3H_7)_3NJ_2$ zunächst als Öl erhalten, das nach einem Monat kristallisierte. Es bildet dann feste Prismen, welche bei 66° schmelzen, sich nicht in Äther, wenig in Kohlenstofftetrachlorid, leicht in Äthylacetat und Chloroform lösen und mit Wasser wieder zu einem Öl schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf die Verbindung nicht ein. Neben dem Dijodid war *Tripropylaminhydrojodid* $(C_3H_7)_3NHJ$ entstanden. Dagegen wurde aus wässeriger Lösung des Tripropylamins durch Jod-Jod-

---

[1]) Compt. rend. 128, 682—683. — [2]) JB. f. 1895, S. 1418; f. 1896, S. 1234; f. 1898, S. 1392. — [3]) Amer. Chem. J. 21, 499—509. — [4]) Vergl. JB. f. 1897, S. 1537; f. 1898, S. 1389; ferner Seliwanow, JB. f. 1892, S. 1658.

kaliumlösung ein öliges *Perjodid* $(C_3H_7)_3N.HJ.J_2$ gefällt. — Diäthylamin bildet mit Jod kein Additionsprodukt. Auch in den wasserfreien organischen Lösungsmitteln tritt sofort Substitution ein; es entsteht *Diäthylaminhydrojodid* $(C_2H_5)_2NH_2J$ und ein dunkelbraunes, kristallinisches, an der Luft zu einem Öl schmelzendes, nicht analysiertes *Perjodid* desselben. In verdünnter wässeriger Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat wird Jodoform gebildet. Beim Mischen ätherischer Lösungen von Diamylamin und Jod entstehen *Diamylaminhydrojodid* $(C_5H_{11})_2NH_2J$ und sein schwarzes, kristallinisches *Perjodid* $(C_5H_{11})_2NH_2J.J_2$. *Methylamin* liefert beim Einleiten in eine ätherische Jodlösung gleichfalls ein schwarzes, kristallinisches *Perjodid*. Beim Vermischen der Ingredienzien in Chlorkohlenstofflösung schied sich sofort *Methylaminhydrojodid* aus. Primäre und sekundäre Amine geben sonach mit Jod keine Additionsprodukte. Auf Grund der vorstehenden Versuchsresultate hält es der Verfasser für höchst wahrscheinlich, daß auch der Jodstickstoff ein Substitutionsprodukt des Ammoniaks von der Formel NHJ_2 und nicht ein Additionsprodukt NH_3J_2 ist, wie es Chattaway[1]) vermutet. Eine Verbindung von der Zusammensetzung NH_3J_2, *Jodammoniumjodid*, ist von Guthrie[2]) und von Seamon[3]) auf verschiedene Weise dargestellt worden. Verfasser wiederholte beide Darstellungsmethoden und bestätigt die Beschreibung des Produkts. Dieses selbst hält er aber nicht für einheitlich, sondern für eine Mischung von *Ammoniumtrijodid* NH_4J_3 mit Jodstickstoff NHJ_2. Nach Johnson[4]) bereitetes Ammoniumperjodid bildete eine schwere, schwarze Flüssigkeit, welche Jodstickstoff leicht auflöste. Die Mischung hatte alle Eigenschaften des Jodammoniumjodids, löste sich insbesondere auch leicht in Äther auf, obwohl Jodstickstoff hierin unlöslich ist. *O. H.*

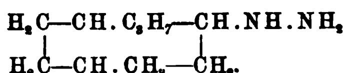
N. Kishner. Über die Umwandlung von Bromaminen unter dem Einfluß von Silberoxyd und Hydroxylamin[5]). — Im Anschluß an seine Dissertation „Amine und Hydrazine der Polymethylenreihe", Moskau 1895, dehnt Verfasser die Reaktion von Silberoxyd auf l-Brommenthylamin auch auf andere Amine aus, wobei sich herausstellt, daß nur die Amine mit sekundärer Stellung der Amidgruppe entsprechende Hydrazine geben, während bei primärer NH_2-Gruppe Nitrile und Aldehyde als Reaktionsprodukte

---

[1]) JB. f. 1896, S. 403; vergl. auch Raschig, JB. f. 1885, S. 429, 774. — [2]) JB. f. 1863, S. 173. — [3]) JB. f. 1881, S. 179. — [4]) JB. f. 1878, S. 219. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 872—901, 1033—1062.

resultieren. 1. *Heptylamin*, *Amido-4-heptan*, $(C_3H_7)_2CHNH_2$ durch Reduktion von Dipropylketoxim dargestellt, zeigt den Siedep. 140 bis 141°; $d_0^{20} = 0{,}7671$. Das HCl-Salz bildet lange Prismen vom Schmelzp. 247°. Das Chloroplatinat kristallisiert aus heißem H_2O in goldglänzenden Blättchen ohne Kristallwasser. Mit Phenylsenföl entsteht *Heptylphenylsulfoharnstoff*, $CS{<}^{NH.C_7H_{15}}_{NHC_6H_5}$, Nadeln. Schmelzp. 75°. Das Amin wird bromiert unter Eiskühlung und das Bromamin mit Ag_2O versetzt. Das unkristallisierbare Hydrazon wird mit HCl zersetzt und es entsteht *Heptylhydrazin*, $(C_3H_7)_2CHNH.NH_2$, das vom gleichzeitig entstandenen Dipropylketon durch Wasserdampfdestillation getrennt wird. Siedep. 190 bis 192°; $d_0^0 = 0{,}8545$. Es zersetzt sich an der Luft unter N-Entwickelung. Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert. Mit Brenztraubensäure gibt es leicht *Brenztraubensäureheptylhydrazon*, $(COOH)CH_3.C{=}N{-}NH.C_7H_{15}$. Es ist in Petroläther schwer löslich, in Benzol leicht löslich und kristallisiert aus letzterem in plattenförmigen, aus Wasser in prismatischen Kristallen vom Schmelzp. 57 bis 58°. Mit Phenylsenföl gibt das Hydrazin *Heptylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS{<}^{NH.NH.C_7H_{15}}_{NH.C_6H_5}$. Aus Benzol entstehen weiße Nadeln vom Schmelzp. 122°, aus Alkohol Tafeln. — 2. *Octylamin*, *Amido-2-octan*, $CH_3(CH_2)_5.CHNH_2.CH_3$, wird erhalten entweder durch Einwirkung von ameisensaurem Ammonium auf Methylhexylketon oder durch Reduktion des Oxims des letzteren mit met. Na in alkoholischer Lösung. Siedep. 165 bis 166°; $d_0^{20} = 0{,}7721$. Nebenher wird *Dioctylamin*, $(C_8H_{17})_2NH$, vom Siedep. 281,5°, $d_0^{20} = 0{,}7948$, gewonnen. Das HCl-Salz bildet zarte Täfelchen. Mit $NaNO_2$ gibt es die flüssige Nitrosoverbindung, $(C_8H_{17})_2N.NO$. Durch Bromiren und Behandeln des Bromamins mit Ag_2O entsteht nicht kristallisierbares Octylhydrazon, das mit 16 Proz. HCl zersetzt und vom entstandenen Methylhexylketon durch Wasserdampfdestillation befreit wird. *Octylhydrazin*, $CH_3(CH_2)_5CH.CH_3{-}NHNH_2$. Siedep. 210 bis 215°. Oxydiert sich an der Luft und reduziert Ag-Lösung. *Octylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS{<}^{NH.NH.C_8H_{17}}_{NHC_6H_5}$, bildet aus Essigsäure Nadeln vom Schmelzp. 116°. *Brenztraubensäureoctylhydrazon*, $^{(COOH)}_{CH_3}{>}C{=}N.NHC_8H_{17}$, Schmelzp. 39°. — 3. *Methylamidocyklohexan-1,3*, $C_6H_{10}CH_3^1NH_2^3$, aus Methylcyklohexenonoxim-1,3 dargestellt, wird bromiert und mit Ag_2O zwei Stunden auf 60° er-

wärmt. Nach dem Zersetzen des Rohprodukts mit HCl wird durch Wasserdampfdestillation das Methylcyklohexenon (Siedep. 169 bis 170°) entfernt. Das letzterem entsprechende Semicarbazon schmilzt bei 179 bis 180°. Das Hydrazin selbst konnte wegen der geringen Menge nicht isoliert werden und wurde daher nur seine Verbindung mit Phenylsenföl dargestellt und analysiert. Dieses *Sulfocarbanilid*, $CS<^{NH.NHC_7H_{18}}_{NH.C_6H_5}$, bildet aus Alkohol farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzp. 137 bis 138°. Hieraus wird durch Erwärmen mit rauchender HCl das kristallisierende *HCl-Salz des Methylcyklohexylhydrazins* erhalten. — 4. Die Reaktion zwischen Ag_2O und l-Brommenthylamin[1]) verläuft ruhig, wenn kein Dibromamin beigemengt ist. Um gute Ausbeuten zu erhalten, sollen daher angewandt werden: 20 g Menthylamin, 20 g Br, 15 g KOH, 20 g $AgNO_3$, *Mentanmenthylhydrazon* entsteht nach der Gleichung: $2C_{10}H_{19}NHBr + Ag_2O = 2AgBr + C_{10}H_{18}{=}N{-}NH{-}C_{10}H_{19}$. Es schmilzt bei 93°. $[\alpha]_D = -366{,}5°$. Daraus entsteht durch Kochen mit 13 proz. HCl (sechs Stunden) *l-Menthylhydrazin*,



Statt HCl kann auch verdünnte HNO_3 angewandt werden, mit H_2SO_4 geht die Zersetzung sehr langsam vor sich. Siedep. 240 bis 242°. Oxydiert sich leicht auch bei 0° an der Luft, weshalb *d* und $[\alpha]_D$ nicht bestimmt werden konnten. *Menthylhydrazylphenylsulfoharnstoff*, $CS<^{NH.NHC_{10}H_{19}}_{NH.C_6H_5}$, Schmelzp. 160°, $[\alpha]_D = -49{,}10°$. Wird das Hydrazon mit HNO_3 (spez. Gew. 1,4) behandelt, so entsteht ein Oxydationsprodukt, wahrscheinlich $C_{10}H_{19}{-}N{-}N{-}C_{10}H_{19}$ (N—N über O verbrückt).

Es kristallisiert aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 84,5°. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht löslich. $[\alpha]_D = -167°$ bei 22°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; es ist sublimierbar. Die Substanz absorbiert Stickoxyde und wird dabei flüssig. Beim Verdünnen mit H_2O entsteht wieder das Ausgangsprodukt. Gegen HCl und H_2SO_4 ist sie sehr beständig; erst beim Erwärmen mit HCl auf 140° im Einschlußrohr erfolgt ein Zerfall in Menthon und salzsaures Hydrazin. Durch JH (spez. Gew. 1,96) wird sie in Menthyljodid und das HJ-Salz des Menthylamins zersetzt. Durch PCl_5 wird Cl angelagert. Zinkstaub in alkoholischer Lösung reduziert

---

[1]) Siehe Dissertation des Verfassers l. c.

sie zum Hydrazon. — 5. *d-Menthylamin* wird nach Wallach[1]) dargestellt. Siedep. 206°. $d_0^{20} = 0{,}8589$; $[\alpha]_D = +14{,}87^\circ$. Nebenher entsteht *Dimenthylamin*. Siedep. 220 bis 222° bei $b = 45$ mm. — Die vom Verfasser für d- und l-Menthylamin schon 1895 aufgestellten Raumformeln stimmen mit denen von Wallach[2]) überein. Bei der Einwirkung von Ag_2O auf das bromierte d-Menthylamin entsteht im Gegensatz zur l-Verbindung neben Menthon das *Menthazin*, $C_{10}H_{18}{=}N{-}N{=}C_{10}H_{18}$, hellgebe Nadeln vom Schmelzp. 50 bis 52°. Es ist identisch mit dem nach Curtius aus Menthon, Hydrazinhydrat und BaO hergestellten Körper. Durch Na-Amalgam wird er zu einem Körper (gelblichgrüne Nadeln) vom Schmelzp. 75° reduziert. Verfasser zeigt, daß in Analogie mit den primären aromatischen Hydrazinen auch die primären cyklischen und Fetthydrazine durch Oxydation gesättigte Kohlenwasserstoffe liefern. Diese Methode der Darstellung hat den Vorzug, daß die Möglichkeit einer Isomerisation des Kohlenstoffskeletts ausgeschlossen erscheint und somit die Konstitution des Kohlenwasserstoffs durch diejenige des entsprechenden Amins fixiert ist. In dieser Reaktion braucht das Hydrazin nicht erst isoliert zu werden, sondern es wird die alkalische Lösung direkt mit rotem Blutlaugensalz behandelt. 1. *Hexylhydrazin* wird dargestellt nach der beschriebenen Methode aus *Hexylamin*, $CH_3(CH_2)_3CHNH_2CH_3$, das seinerseits aus Methylbutylketoxim durch Reduktion erhalten wird. Das Amin hat den Siedep. 117 bis 118°, $d_0^{20} = 0{,}7534$. Das durch Oxydation des Hydrazins erhaltene *Normalhexan* zeigt den Siedep. 68,5 bis 69°; $d_0^0 = 0{,}6775$; $d_0^{20} = 0{,}6606$. Ausbeute 12 Proz. 2. *Heptylhydrazin* liefert *Normalheptan*. Siedep. 98 bis 99°; $d_0^0 = 0{,}6984$; $d_0^{20} = 0{,}6815$. 3. *Octylhydrazin* wird zu *Normaloctan* oxydiert; Siedep. 125°; $d_0^0 = 0{,}7188$; $d_0^{20} = 0{,}7036$. 4. *Methylcyklohexylhydrazin* gibt *Methylcyklohexan*. Siedep. 101 bis 102°; $d_0^0 = 0{,}7887$; $d_0^{20} = 0{,}7715$. Ausbeute 21 Proz. Bei der Einwirkung von Brom und $AlBr_3$ entsteht aus letzterem *Pentabromtoluol* vom Schmelzp. 285,5°. 5. Beim *l-Menthylhydrazin* wird die Oxydation bei Abwesenheit von Ätzalkali vorgenommen und es entsteht ein Gemisch von viel *Menthan* neben wenig *Menthen*, während die Oxydation in alkalischer Lösung fast reines Menthan vom Siedep. 169 bis 170°; $d_0^{20} = 0{,}7923$ ergibt. Ausbeute 44 Proz. Bei der Oxydation des salzsauren Hydrazins mit Kupfersulfat in saurer Lösung nach Gattermann[3]) entsteht *Menthen-* und *Menthylchlorid*, dessen

[1]) Ann. Chem. 276, 306; JB. f. 1893, S. 1547. — [2]) Ann. Chem. 300, 279. — [3]) Ber. 25, 1074; JB. f. 1892, S. 1415.

Konstitution nicht festgestellt wurde. Bei der Oxydation in saurer Lösung nimmt Verfasser als Zwischenprodukt eine Diazoverbindung des Typus R–N=N(OH) an, während er die Oxydation in alkalischer Lösung durch folgendes Schema wiedergibt: $(C_nH_{m-1})N(OH).NH_2 \rightarrow (C_nH_{m-1})N = NH \rightarrow C_nH_m + N_2$. Ferner sucht Verfasser bei der Einwirkung von Salzen des Hydroxylamins auf Dibromamine festzustellen, in welcher Richtung die Zersetzung der als Zwischenprodukt erhaltenen Diazoverbindung unter verschiedenen Bedingungen vor sich geht. Nachdem Verfasser am l-Menthylamin erkannt hatte, daß bei dieser Reaktion die NH_2-Gruppe durch Halogen ersetzt wird und nebenher Menthen entsteht, findet er nun auf Grund seiner Versuche, daß ein Teil des Dibromamins stets zum Amin regeneriert wird, während der andere Teil Halogenalkyl und ungesättigten Kohlenwasserstoff liefert: $C_nH_{m-1}NBr_2 + NH_2OH = C_nH_{m-1}N:N(OH) + 2HBr = C_nH_{m-1}N:NBr + H_2O$. $C_nH_{m-1}N:NBr + H_2O = C_nH_{m-1}Br + H_2O + N_2$; $C_nH_{m-1}N:NBr = C_nH_{m-2} + N_2 + HBr$. — 1. *Dibromäthylamin* wird unter guter Eiskühlung mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Es entsteht sehr wenig Bromäthyl, Siedep. 39 bis 42°, und außerdem Äthylenbromid, Siedep. 130°. 2. *Isoamylamin* gibt neben einem der Amylene auch etwa 15,5 Proz. des entsprechenden Bromids, $(CH_3)_2.CH.CH_2CH_2Br$. 3. *Heptylamin.* Es wird statt des salzsauren bromwasserstoffsaures Hydroxylamin angewandt. Neben Heptylen, Siedep. 101 bis 105°, entsteht etwa 22,4 proz. $C_7H_{15}Br$. 4. *Octylamin.* Ausbeute an Octylbromid etwa 20 Proz. Gegenwart von Octylen konnte nachgewiesen werden. 5. *Benzylamin.* Die Bromierung muß mit den von Wallach[1]) angegebenen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen werden. Ausbeute an Bromid 37,5 Proz. Bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf eine ätherische Lösung von l-Dibrommenthylamin entsteht zunächst eine sehr beständige Lösung von Diazomenthan. Durch Wasser wird sie nur langsam, schnell durch Säuren zersetzt und tritt als Zersetzungsprodukt ganz unerwarteter und unerklärlicher Weise *Menthanmenthylhydrazon* auf, dessen Entstehung Verfasser auf die Einwirkung von Diazomenthan auf wahrscheinlich gebildetes, doch nicht nachgewiesenes Menthan zurückführt. Ferner entstehen noch *Menthol*, *Menthen* und der *Methyläther des Menthols* oder eine isomere Verbindung. Ein eingehenderes Studium der Halogenamine hält Verfasser insofern für wichtig, als sich

[1]) Ann. Chem. 259, 304; JB. f. 1890, S. 972.

mit ihrer Hilfe verschiedene organische Synthesen ausführen lassen, worauf Verfassers Versuche hinweisen. *Lj.*

Wyndham R. Dunstan u. Ernest Goulding. Die Wirkung von Alkylhaloiden auf Hydroxylamin. Bildung von substituierten Hydroxylaminen und Oxaminen [1]). — In zwei früheren Mitteilungen [2]) haben die Verfasser die Produkte der Einwirkung von Methyljodid auf Hydroxylamin kurz beschrieben; sie geben jetzt einen ausführlichen Bericht über ihre Beobachtungen bei der Behandlung von Hydroxylamin mit Methyljodid und anderen Alkyljodiden [3]). Das früher kurz erwähnte Trimethylhydroxylaminhydrojodid wird jetzt als *Trimethyloxaminhydrojodid* $(CH_3)_3N(OH)J$ bezeichnet; es ist wasserfrei, kristallinisch, zersetzt sich allmählich bei 100° und schmilzt unter Entwickelung von Formaldehyd bei 127°. Durch eine Lösung von schwefelsaurem Silber wird es in das kristallinische, zerfließliche *Trimethyloxaminsulfat* übergeführt, das unter Zersetzung bei 155 bis 156° schmilzt. Das *Hydrochlorid* bildet prismatische Kristalle, welche unter Zersetzung bei 205 bis 210° schmelzen und sich leicht in Wasser und heißem Methylalkohol lösen. Das *Platindoppelsalz* $[(CH_3)_3NO]_2, H_2PtCl_6$ kristallisiert in Rhomboëdern, schmilzt unter Zersetzung bei 228 bis 229°, löst sich leicht in Wasser und Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol. Das *Goldchloridsalz* $(CH_3)_3NO, HAuCl_4$ kristallisiert in gelben, bei 200° schmelzenden, in heißem Wasser leicht löslichen Oktaëdern. Das *Pikrat* schmilzt bei 196 bis 198°. Ein Carbonat scheint nicht zu existieren. Die Lösung des Sulfats braust mit Baryumcarbonat in der Kälte auf und liefert die freie Basis. Das freie *Trimethyloxyammoniak* oder *Trimethyloxamin* $(CH_3)_3NO, 2H_2O$ wird aus dem Sulfat durch Behandlung mit Barytwasser dargestellt. Den überschüssigen Baryt entfernt man mit Kohlensäure und dampft das Filtrat fast bis zur Trockne ein. Beim Erkalten kristallisiert es in strahlenförmig angeordneten Nadeln, die bei 96° schmelzen und sich nicht verflüchtigen. Die Base ist sehr zerfließlich, löslich in Wasser und Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Beim Umkristallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Äther verliert sie ihr Kristallwasser nicht, wohl aber oberhalb 110°, und bei 180° zersetzt sie sich vollständig. Die kristallisierte Basis entwickelt mit Säuren kein Kohlendioxyd; sie wurde von Hantzsch und Hilland irrtümlicher-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 792—807; teilweise auch Chem. News 79, 124—125. — [2]) JB. f. 1894, S. 1160; f. 1896, S. 415. — [3]) Vergl. auch Lobry de Bruyn, JB. f. 1894, S. 1159; sowie Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 185; Hantzsch u. Hilland, JB. f. 1898, S. 1397.

weise für das Carbonat gehalten. Die wässerige Lösung schmeckt und riecht etwas seifenähnlich und reagiert stark alkalisch auf Lackmus und Methylorange, dagegen nicht auf Phenolphtaleïn. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, gibt mit Silbernitrat zunächst einen weißen Niederschlag, der erst beim Erwärmen schwarz wird, und hat keine Wirkung auf neutrale oder angesäuerte Jodkaliumlösung. Durch Eisenvitriollösung wird die Basis rasch reduziert unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Mit Säuren bildet sie Salze, welche in wässeriger Lösung sauer reagiren. Mit *Quecksilberchlorid* entsteht eine kristallinische *Verbindung* $(CH_3)_3NO, HgCl_2$. Wenn das Trimethyloxamin mit Kalilauge gekocht wird, zersetzt es sich nur wenig; beim Erhitzen mit 33 proz. Schwefelsäure auf 110° entstehen *Formaldehyd* und *Dimethylamin*[1] $(CH_3)_3NO = (CH_3)_2NH + CH_2O$. Dimethylamin bildet sich auch beim Erhitzen der Base mit Jodwasserstoffsäure; Methyljodid entsteht dabei nicht. Durch Behandlung mit Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Zink und verdünnter Salzsäure wird sie zu *Trimethylamin* reduziert. — Wenn man Trimethyloxamin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung stehen läßt, so kristallisiert *Trimethylmethoxyammoniumjodid* $(CH_3)_3N(OCH_3)J$ aus. Äther fällt aus der Mutterlauge noch mehr von der Verbindung, die aus warmem Methylalkohol umkristallisiert wird. Sie bildet weiße Platten, welche sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Methylaldehyd zersetzen, sich in Wasser und heißem Methylalkohol, aber fast gar nicht in Äther und kaltem Äthylalkohol lösen. Durch Kalilauge wird das Jodid in Jodkalium, Methylalkohol und Trimethyloxamin zerlegt. Wenn die wässerige Lösung des Jodids im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt wird, so tritt Spaltung der Base in Trimethylamin, Methylaldehyd und Wasser ein. $(CH_3)_3N(OCH_3)(OH) = (CH_3)_3N + CH_2O + H_2O$. Beim Erhitzen des Jodids mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure entstehen Methyljodid, Dimethylamin und Methylaldehyd. $(CH_3)_3N(OCH_3)J + HJ = (CH_3)_2NH_2J + CH_3J + CH_2O$. Durch Behandlung in wässeriger Lösung mit Zinkstaub wird das Jodid zu *Trimethylamin* und Methylalkohol reduziert. *Trimethylmethoxyammoniumchlorid* $(CH_3)_3N(OCH_3)Cl$ kristallisiert in hygroskopischen Nadeln; es bildet ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes *Platindoppelsalz* $[(CH_3)_3N(OCH_3)Cl]_2PtCl_4$ und ein kristallinisches, in kaltem Wasser und Alkohol fast unlösliches *Golddoppelsalz* $(CH_3)_3N(OCH_3)Cl, AuCl_3$. Die freie Base, das

---

[1]) Vergl. Walder, JB. f. 1886, S. 861; Kjellin, JB. f. 1893, S. 917.

Trimethylmethoxyammoniumhydroxyd $(CH_3)_3N(OCH_3)OH$ wurde bisher nur in stark alkalisch reagierender wässeriger Lösung erhalten, welche mit Säuren die beschriebenen Salze liefert. — Bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Trimethyloxamin entstehen Benzaldehyd und Trimethylamin, das durch weiteres Benzylchlorid in Trimethylbenzylammoniumchlorid übergeführt wird. — Bei der Behandlung von Hydroxylamin mit Äthyljodid entsteht neben Hydroxylaminhydrojodiden hauptsächlich *Diäthylhydroxylaminhydrojodid* $(C_2H_5)_2NH(OH)J$. Das von Hantzsch und Hilland bei dieser Reaktion erhaltene Monoäthylderivat konnten die Verfasser nicht auffinden. Das freie *β-Diäthylhydroxylamin* $(C_2H_5)_2NOH$ ist eine eigentümlich angenehm duftende, stark lichtbrechende Flüssigkeit von dem spez. Gew. 0,8771 bei 15° und dem Siedep. 130 bis 134°. Seine wässerige Lösung reagiert stark alkalisch; mit Alkohol und Äther mischt es sich nach jedem Verhältnis. Es reduziert alkalische Kupferlösung, sowie die Lösungen von Silbernitrat und Quecksilberchlorid. Mit Acetylchlorid bildet es unter heftiger Reaktion ein in hygroskopischen Nadeln kristallisierendes Hydrochlorid des Acetylderivates. Das *Oxalat* $[N(C_2H_5)_2OH]_2, H_2C_2O_4$ bildet prismatische Kristalle vom Schmelzp. 136 bis 137°. Wenn die Basis in wässeriger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung auf 170 bis 180° erhitzt wird, so entstehen Äthylamin und Kondensationsprodukte von Äthylaldehyd. Durch Kochen des Oxalats mit Jodwasserstoffsäure wird Diäthylamin, jedoch kein Äthyljodid gebildet. Äthylchlorid wirkt auf das Hydroxylamin weniger leicht als das Jodid ein; dabei entsteht das nämliche Diäthylhydroxylamin. Dasselbe ist vielleicht identisch mit einem Diäthylhydroxylamin, welches Kissel[1]) aus Nitroäthan mit Zinkäthyl erhielt, jedoch sicher verschieden von den beiden Diäthylhydroxylaminen Lossens[2]). In ätherischer Lösung nimmt das β-Diäthylhydroxylamin ein weiteres Molekül Äthyljodid auf und bildet *Triäthylhydroxyammoniumjodid*, das sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löst und nicht kristallisiert. Das freie *Triäthyloxamin* ist eine farblose, sehr zerfließliche kristallinische Masse. Seine wässerige Lösung riecht etwas seifenartig, reagiert stark alkalisch und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Das *Hydrochlorid* kristallisiert in zerfließlichen Nadeln; das *Platinchloriddoppelsalz* $[(C_2H_5)_3NO]_2, H_2PtCl_6$ löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Methyl- und noch schwerer in Äthylalkohol. Das *Sulfat* kristallisiert in sehr zer-

[1]) JB. f. 1887, S. 760. — [2]) JB. f. 1868, S. 678; f. 1889, S. 1169.

fließlichen Rosetten, das *Pikrat* in Nadeln vom Schmelzp. 164°. Wenn die wässerige Lösung des Sulfats in geschlossenem Rohr auf 200° erhitzt wird, so entsteht Diäthylamin neben Kondensationsprodukten von Äthylaldehyd. Durch Zinkstaub wird die Triäthylbase in wässeriger Lösung zu *Triäthylamin* reduziert; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ebenfalls Triäthylamin und kein Äthyljodid. Das nach Bewad[1]) aus Nitroäthan und Zinkäthyl zum Vergleich dargestellte Triäthylhydroxylamin ist von dem Triäthyloxyamin bestimmt verschieden. — Propyljodid wirkt auf Hydroxylamin erst in der Wärme ein. Dabei entsteht *Dipropylhydroxylaminhydrojodid*. Das freie *Dipropylhydroxylamin* $(C_3H_7)_2NOH$ ist eine farblose Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch; es siedet unter schwacher Zersetzung bei 153 bis 156° und löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch und wirkt kräftig reduzierend. Das *saure Oxalat* $(C_3H_7)_2NOH, H_2C_2O_4$ bildet Kristallrosetten, die bei 139° schmelzen, sich leicht in Wasser und Methylalkohol, schwer in kaltem Äthylalkohol lösen. Die wässerige Lösung reagiert sauer. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird das Dipropylhydroxylamin zu Dipropylamin reduziert. Das *Dipropylaminhydrochlorid* bildet prismatische Kristalle, leicht löslich in Alkohol und Chloroform; das *Platindoppelsalz* $[NH(C_3H_7)_2]_2, H_2PtCl_6$ kristallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Äther in Prismen vom Schmelzp. 193 bis 195°. — Das auf gleiche Weise bereitete *Diisopropylhydroxylamin* siedet unter schwacher Zersetzung bei 137 bis 142° und gleicht im übrigen der normalen Verbindung. Salze konnten nicht kristallisiert erhalten werden. Durch Zinkstaub wird es zu *Diisopropylamin* reduziert. Das *Hydrochlorid* des letzteren kristallisiert aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln und seine *Platinchloridverbindung* schmilzt bei 190 bis 193°. *O. H.*

Wyndham R. Dunstan und Ernest Goulding. Die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf sekundäre und tertiäre aliphatische Amine. Bildung von alkylierten Hydroxylaminen und Oxaminen[2]). — Durch Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd werden die tertiären Amine in *Trialkyloxamine* und die sekundären in *β-Dialkylhydroxylamine* übergeführt. Dagegen war es nicht möglich, auf diesem Wege primäre Amine zu Monoalkylhydroxylaminen oder Ammoniak zu Hydroxylamin zu oxydieren. Zur Darstellung

---

[1]) JB. f. 1888, S. 960; vergl. auch Lachman, diesen JB., S. 1326. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1004—1011.

von *Trimethyloxamin* läßt man Trimethylamin in wässeriger Lösung mit der berechneten Menge Wasserstoffhyperoxyd 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann wird die Lösung durch Eindampfen unter vermindertem Druck konzentriert und aus dem Rückstande mit Salzsäure das Hydrochlorid bereitet. Diese Darstellungsmethode des Trimethylaminoxyds ist derjenigen aus Hydroxylamin mit Methyljodid vorzuziehen. — Das *Triäthyloxamin* $(C_2H_5)_3NO$ kann nach derselben Methode aus Triäthylamin dargestellt werden und kristallisiert aus der eingedampften Reaktionsmischung. Die Ausbeute ist quantitativ. — Tripropylamin muß wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser in alkoholischer Lösung mit Wasserstoffhyperoxyd zusammengebracht und die Mischung 12 Stunden lang auf 60° erwärmt werden. Nachdem dieselbe unter vermindertem Druck eingedampft ist, kristallisiert das *Tripropyloxamin* $(C_3H_7)_3NO$ in strahlenförmig angeordneten, hygroskopischen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, doch nicht in Äther lösen. Es ist stark basisch und von bitterem Geschmack. Das *Hydrochlorid* $(C_3H_7)_3N(OH)Cl$ kristallisiert, erweicht beim Erwärmen allmählich und ist bei 90° vollkommen geschmolzen. Unlöslich in Äther, löst es sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. Das *Platindoppelsalz* $[(C_3H_7)_3NO]_2$, H_2PtCl_6 kristallisiert aus heißem Wasser in orangeroten Prismen vom Schmelzp. 174 bis 175°. Das *Golddoppelsalz* $(C_3H_7)_3NO$, $HAuCl_4$ scheidet sich aus warmem Wasser in goldfarbigen Flittern aus; es löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Das *Pikrat* $(C_3H_7)_3NO$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen seiner Bestandteile aus. Aus heißem Wasser läßt es sich in Kristallen vom Schmelzp. 129° erhalten. — Bei der Behandlung von *Dimethylamin* mit Wasserstoffhyperoxyd wurden salpetrige Säure, Ameisensäure und Methylaldehyd gebildet. *β*-Dimethylhydroxylamin konnte nicht aufgefunden werden. Dagegen liefert das Diäthylamin mit Wasserstoffhyperoxyd ungefähr 50 Proz. der theoretischen Ausbeute an *β-Diäthylhydroxylamin* $(C_2H_5)_2NOH$. Die gleiche Ausbeute erhält man bei der Oxydation des Dipropylamins zu *β-Dipropylhydroxylamin* $(C_3H_7)_2NOH$. *O. H.*

B. Dübowsky. Über die Einwirkung von Chlor-, Brom- und Jodmethyl auf Ammoniak[1]. — Die von N. Menschutkin[2]) untersuchte Einwirkung von Brommethyl auf zwei Teile Ammoniak in Benzollösung wird von Verfasser einer eingehenden Prüfung

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 34—37. — [2]) Daselbst 27, 109; JB. f. 1895, S. 394.

unterzogen. Selbst bei Anwendung äquimolekularer Mengen der reagierenden Substanzen findet er, daß die Reaktion eine vollständige ist, auch wenn größere Mengen bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander reagieren. Die Analyse des ausgeschiedenen Salzes entspricht genau der Formel CH_3NH_2HBr. Zum analogen Resultat kommt er bei den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen. Dennoch erweisen sich die entstandenen Salze als komplizierte Mischungen von Ammonium-, Methylamin- und Tetramethylammoniumsalzen. Nach Behandlung des Salzgemenges mit siedendem Alkohol wurde ein in Alkohol schwer löslicher Rückstand erhalten, der sich durch die Analyse als Ammoniumchlorid identifizieren ließ. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Ammonium- und Aminsalzen wurde die von Menschutkin[1]) beschriebene Methode angewandt, die darauf beruht, daß Tetramethylammoniumsalze durch alkoholische Natronlauge nicht zerlegt werden. Es ergab sich ein recht konstanter Gehalt des Salzgemenges an Tetramethylammoniumsalz (etwa 24,3 bis 24,8 Proz.) unabhängig davon, ob obige Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° vorgenommen wurde. Zugleich war hiermit die Bemerkung A. Gorbows[2]) als den Tatsachen entsprechend erwiesen. *Lj.*

Henri Moissan. Darstellung und Eigenschaften eines organischen Ammoniums, des Lithiummonomethylammoniums[3]). — Nachdem der Verfasser durch Vereinigung der betreffenden Metalle mit flüssigem Ammoniak das Lithiumammonium und Calciumammonium[4]) dargestellt hatte, suchte er analoge Verbindungen des Methylamins zu bereiten. Es zeigte sich, daß Kalium, Natrium und Calcium zwischen — 50 und + 20° mit ammoniakfreiem Methylamin nicht reagieren; dagegen wirkt Lithium leicht ein. Zur Darstellung des Lithiummethylammoniums läßt man ammoniakfreies Methylamingas zuerst über geschmolzenes Ätzkali, dann über blanken Natriumdraht streichen, worauf es in ein mit glänzenden Lithiumfäden gefülltes U-Rohr gelangt. Letzteres wird ebenso wie ein mit dem zweiten Schenkel desselben verbundener Rückflußkühler auf — 20° abgekühlt, nachdem vorher die Luft durch Methylamingas vollständig verdrängt worden ist. In dem flüssigen Methylamin löst sich das Lithium mit dunkelblauer Farbe auf. Zuletzt nimmt man das U-Rohr aus der Kältemischung

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **29**, 241; JB. f. 1897, S. 1536. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **26**, 62. — [3]) Compt. rend. **128**, 26—30; auch Bull. soc. chim. [3] 21, 917—921. — [4]) JB. f. 1898, S. 592; Compt. rend. **127**, 685—693.

und läßt bei Zimmertemperatur das überschüssige Methylamin verdunsten. Der Rückstand ist eine schwarzblaue, sehr dicke Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Li(NH_2CH_3)_3$ und kann als eine Lösung von Lithiummethylammonium in Methylamin betrachtet werden. Wenn man die blaue Flüssigkeit durch Erwärmen oder Evakuieren weiter zerlegt, so entweicht ausschließlich Methylamin und metallisches Lithium scheidet sich in glänzenden Kristallen aus. Unterbricht man die Dissoziation, sobald Lithium erscheint, so erhält man das *Lithiummethylammonium* $LiNH_2CH_3$ als dunkelblauen, rotbraun schimmernden, kristallinischen Stoff. Er ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; seine Dissoziationsspannung ist kleiner als der Atmosphärendruck; im Vakuum oder beim Erwärmen zerfällt er in seine beiden Bestandteile. Mit einer Mischung von Methylamin und wasserfreiem Äther gibt das Lithiummethylammonium eine bei Zimmertemperatur beständige blaue Lösung; überschüssiger Äther fällt einen grauen Niederschlag aus. Durch Benzol oder Terpentinöl wird das Lithiummethylammonium schnell zersetzt. Auf Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform und Äthyljodid wirkt es heftig ein. Es absorbiert mit Begierde Sauerstoff und Stickstoff, aber keinen Wasserstoff. Durch kaltes Wasser wird es sofort in Methylamin, Lithiumhydroxyd und Wasserstoff zersetzt. *O. H.*

G. André. Über die Verbindungen des Trimethylamins mit Ameisensäure und Essigsäure [1]). — Hierüber wurde nach einer anderen Mitteilung bereits referiert [2]). *O. H.*

J. Bonnefoi. Verbindungen des Lithiumchlorids mit dem Äthylamin [3]). — Reines festes *Lithiumchlorid* bildet mit *Äthylamin* folgende drei feste Verbindungen: I. $LiCl + NH_2C_2H_5$ entsteht als poröse weiße Masse, wenn man Äthylamingas oberhalb 70° über Lithiumchlorid leitet, oder wenn man die folgenden Verbindungen bei der angegebenen Temperatur zersetzt. Bildungswärme $LiCl$ (fest) $+ NH_2C_2H_5$ (gasförmig) $= LiCl, NH_2C_2H_5$ (fest) $+$ 13,834 Cal. Seine Dissoziationsspannung beträgt 757 mm bei 89,3° und 858 mm bei 91,7°. — II. $LiCl + 2NH_2C_2H_5$ entsteht zwischen 58 und 70°, sowie beim Erwärmen der dritten Verbindung auf diese Temperatur und gleicht der vorausgehenden. Bildungswärme $LiCl$ (fest) $+ 2C_2H_7N$ (gasförmig) $= LiCl, 2C_2H_7N$ (fest) $+$ 24,817 Cal. Dissoziationsdruck 743 mm bei 69,4 und 840 mm bei 72°. — III. $LiCl + 3NH_2C_2H_5$ entsteht unter-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 285—286. — [2]) JB. f. 1898, S. 2399. — Compt. rend. 129, 1257—1259.

halb 58° und ist voluminöser als die beiden vorausgehenden Verbindungen. Bildungswärme Li Cl (fest) + 3 C_2H_7N (gasförmig) = Li Cl, 3 C_2H_7N (fest) + 35,387 Cal. Dissoziationsspannung 696 mm bei 57° und 843 mm bei 61°. Ein viertes Molekül Äthylamin nimmt das Chlorlithium nicht auf. Die Verbindungen von 1 Mol. Lithiumchlorid mit 3 Mol. Ammoniak [1]), Methylamin [2]) und Äthylamin entwickeln beinahe die nämlichen Wärmemengen, nämlich 34,456, 36,690 und 35,387 Cal. Die geringen Differenzen treten hauptsächlich bei der Fixierung des ersten Moleküls auf. Vom Ammoniak allein werden vier Moleküle aufgenommen. In allen Fällen stimmen die nach der Clapeyronschen Formel aus den Dissoziationstensionen berechneten Bildungswärmen mit den direkt ermittelten überein. *O. H.*

H. Palomaa. Zur Darstellung des Äthyldichloramins [3]). — Verfasser konnte nach dem Verfahren von Tscherniac [4]) kein haltbares *Äthyldichloramin* bekommen. Als er aber auf *trockenen* Chlorkalk eine konzentrierte Lösung von salzsaurem Äthylamin einwirken ließ, erhielt er aus 100 g des Salzes 105 g Äthyldichloramin vom Siedep. 85 bis 90°, welches unter einer dünnen Wasserschicht im zerstreuten Tageslicht anderthalb Jahre lang unzersetzt aufbewahrt werden konnte. *O. H.*

J. Tscherniac. Erwiderung in bezug auf Äthyldichloramin [5]). — Verfasser hält die von Palomaa [6]) angegebene Abänderung seines Verfahrens zur Darstellung des *Äthyldichloramins* nicht für eine Verbesserung, da auf beiderlei Weise nur etwa 75 Proz. der theoretischen Ausbeute gewonnen werden. Das Äthyldichloramin hält sich sehr befriedigend, wenn man es in trockenem Zustande in Flaschen von rotem Glase an einem kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt. *O. H.*

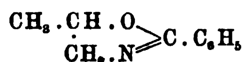
Arthur Lachman. Zur Existenz des Triäthylaminoxyds [7]). — Nachdem die Angaben von Bewad [8]) über das *Triäthylaminoxyd* $(C_2H_5)_3NO$ in neuerer Zeit durch Hantzsch und Hilland [9]) teilweise angezweifelt worden sind, hat Verfasser die genannte Verbindung aus Nitroäthan und Zinkäthyl ebenfalls dargestellt. Nach Abzug des zurückgewonnenen Nitroäthans betrug die Ausbeute 12 Proz. der theoretischen Menge. Das Triäthylaminoxyd ist in Übereinstimmung mit Bewads Beschreibung ein farbloses,

[1]) JB. f. 1897, S. 755. — [2]) JB. f. 1898, S. 594; Compt. rend. 127, 367 u. 517. — [3]) Ber. 32, 3343—3344. — [4]) JB. f. 1876, S. 679; f. 1879, S. 401: vergl. auch Seliwanow, JB. f. 1892, S. 1658; Ber. 25, 3621. — [5]) Ber. 32, 3582. — [6]) Siehe vorstehendes Referat. — [7]) Ber. 32, 27. — [8]) JB. f. 1888, S. 960. — [9]) JB. f. 1898, S. 1397.

in Wasser schwer lösliches, zwischen 152 und 158° vollkommen unzersetzt siedendes Öl. In letzterer Beziehung unterscheidet es sich wesentlich von dem Äthylpiperidinoxyd Wolffensteins[1]).

O. H.

August Uedinck. Über einige Derivate des β-Brompropylamins[2]). — Ähnlich wie Gabriel und Stelzner[3]) das aus β-Bromäthylamin erhältliche Phenyloxazolin zu Hydroxyäthylbenzylamin reduziert haben, stellte Verfasser aus dem homologen β-Brompropylamin das β-Methyl-μ-Phenyloxazolin dar und reduzierte es zu β-Hydroxypropylbenzylamin. Außerdem bereitete er mittels des β-Brompropylamins einige neue Oxazoline. — I. Das *β-Brompropylaminhydrobromid* $CH_3.CHBr.CH_2.NH_3Br$ wurde nach einer schon früher kurz beschriebenen Methode[4]) durch Behandlung von Allylsenföl mit Bromwasserstoffsäure bereitet. Mittels Benzoylchlorid und Kalilauge wurde es dann in *β-Brompropylbenzamid*[5]) und dieses mit kochender Kalilauge in *β-Methyl-μ-phenyloxazolin*[6])



übergeführt. Die Base hat das spez. Gew. $d_4^{21} = 1{,}0726$, siedet unter 10 mm Druck bei 117 bis 120°, unter 765 mm bei 244 bis 246°. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Oxazolins bildete sich *β-Hydroxypropylbenzamid*[5]). Bei der Reduktion des Methylphenyloxazolins in alkoholischer Lösung mit Natrium wurden 48 Proz. der theoretischen Ausbeute an *β-Hydroxypropylbenzylamin* $CH_3.CHOH.CH_2.NH.CH_2.C_6H_5$ gewonnen. Dieses ist eine farblose, dickliche, stark lichtbrechende, fast geruchlose Flüssigkeit, die mit stark alkalischer Reaktion in Wasser mäßig löslich ist. An der Luft wird sie durch Anziehung von Wasser zunächst dünnflüssig; nach einiger Zeit ist sie in ein strahlig kristallinisches Carbonat übergegangen. Spez. Gew. $d_4^{17,5} = 1{,}0145$. Bei gewöhnlichem Druck siedet die Base nicht unzersetzt, unter 7 mm Druck bei 136 bis 140° und unter 19 mm bei 151 bis 154°. Das *Hydrochlorid* $C_{10}H_{15}NO, HCl$ kristallisiert aus Essigäther in dünnen, schmalen, rechtwinkeligen Tafeln, schmilzt bei 119 bis 120° und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. Das *Platindoppelsalz* $2(C_{10}H_{15}NO, HCl)PtCl_4$ kristallisiert aus warmem Wasser in dunkel rotgelben, rhombischen Tafeln und

[1]) JB. f. 1898, S. 2369. — [2]) Ber. 32, 967—979. — [3]) JB. f. 1896, S. 1840. — [4]) Gabriel u. Eschenbach, JB. f. 1897, S. 1544. — [5]) Hirsch, JB. f. 1890, S. 927. — [6]) Gabriel und Heymann, JB. f. 1890, S. 965.

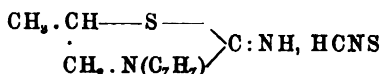
schmilzt unter Zersetzung bei 185°. Das *Goldsalz* $C_{10}H_{15}NO$, HCl, $AuCl_3$ erscheint in rautenförmigen, gelben Täfelchen vom Schmelzp. 114°. Das *Hydrobromid* $C_{10}H_{15}NO$, HBr kristallisiert aus einer Mischung von Alkohol und Essigäther in glänzenden rhombischen Täfelchen, schmilzt bei 122° und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Das *Hydrojodid* $C_{10}H_{15}NO$, HJ schießt aus demselben Lösungsmittel in dünnen, rechtwinkeligen Täfelchen vom Schmelzp. 118 bis 119° an. Das *Pikrat* $C_{10}H_{15}NO$, $C_6H_3N_3O_7$ bildet rautenförmige, gelbe Tafeln vom Schmelzp. 127 bis 128°. Das *β-Hydroxypropylbenzylnitrosamin* $C_3H_6(OH).N(NO)(C_7H_7)$ ist ein dunkelgelbes Öl. — Wenn das Hydrochlorid der Hydroxybase mit viel konzentrierter Salzsäure acht Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird, so entsteht *β-Chlorpropylbenzylaminhydrochlorid* $CH_3.CHCl.CH_2.N(C_7H_7)H_2Cl$. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt, kristallisiert dieses Salz aus Essigäther in weißen, glänzenden Schüppchen vom Schmelzp. 158 bis 159°. Aus der Lösung desselben fällt pikrinsaures Natrium das *Pikrat* $C_{10}H_{14}ClN$, $C_6H_3N_3O_7$; aus wenig absolutem Alkohol kristallisiert dieses in rautenförmigen gelben Blättchen. — Beim Erhitzen des bromwasserstoffsauren Salzes der Hydroxybase mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° wird das *β-Brompropylbenzylaminhydrobromid* $C_3H_6BrN(C_7H_7)H_2Br$ gebildet. Es kristallisiert aus absolutem Alkohol, worin es leicht, oder aus Wasser, worin es weniger löslich ist, in glänzenden, weißen Schüppchen vom Schmelzp. 170 bis 171°. Das *Pikrat* $C_{10}H_{14}BrN$, $C_6H_3N_3O_7$ kristallisiert aus 50proz. Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 125 bis 126°. — Das durch Erhitzen der jodwasserstoffsauren Hydroxybase mit rauchender Jodwasserstoffsäure dargestellte *β-Jodpropylbenzylaminhydrojodid* $C_3H_6JN(C_7H_7)H_2J$ löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer und kristallisiert aus heißem in weißen rechtwinkeligen Tafeln, welche nach vorheriger Bräunung und Sinterung bei 168 bis 169° schmelzen. Das *Pikrat* $C_{10}H_{14}JN$, $C_6H_3N_3O_7$ kristallisiert aus verdünntem Alkohol in hellgelben, rechtwinkeligen Tafeln vom Schmelzp. 111 bis 112°. — Wenn durch die mit Kalilauge übersättigte Lösung des bromwasserstoffsauren β-Brompropylbenzylamins ein Dampfstrom geblasen wird, so geht mit dem Wasser ein angenehm aromatisch riechendes, in mehr Wasser lösliches, alkalisch reagierendes Öl über, das wahrscheinlich aus *Isoallylbenzylamin*[1]) $CH_3.CH:CH.NH.C_7H_7$ besteht. Im Kolben bleibt eine zähe, graubraune

[1]) Vergl. Gabriel und v. Hirsch, JB. f. 1896, S. 878.

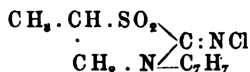
Masse zurück, welche im wesentlichen aus einer Mischung von β-Hydroxypropylbenzylamin mit *Dimethyldibenzylpiperazin*



besteht. Letztere Verbindung kristallisiert aus Äther in durchsichtigen, dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 105 bis 106°. Die Base bildet schwer lösliche Salze mit Chlor-, Brom-, und Ferrocyanwasserstoffsäure, sowie mit Chromsäure. Wenn β-Brompropylbenzylaminhydrobromid mit Rhodankaliumlösung zur Trockne eingedampft und aus dem erstarrten Rückstand das Bromkalium mit kaltem Wasser ausgezogen wird, so bleibt *rhodanwasserstoffsaurer Propylen-v-benzyl-ψ-thioharnstoff*[1])

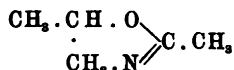


zurück. Das Salz kristallisiert aus warmem Wasser in Nadelbüscheln vom Schmelzp. 126 bis 127°. Aus der Lösung des Rhodanates fällt Alkali den freien *ψ-Thioharnstoff* als dickes, gelbes Öl, das alkalisch reagiert und sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löst. Daraus wurden folgende Salze bereitet. *Hydrochlorid* $C_{11}H_{14}N_2S$, HCl wird aus alkoholischer Lösung durch Äther in glänzenden rhombischen Täfelchen vom Schmelzp. 215 bis 216° gefällt. Das *Platindoppelsalz* $2\,C_{11}H_{14}N_2S$, H_2PtCl_6 bildet kurze, derbe, dunkel orangerote Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 216 bis 218° und löst sich sehr schwer in Wasser. Das *Goldsalz* $C_{11}H_{14}N_2S$, $HAuCl_4$ stellt schwer lösliche, citronengelbe Nädelchen dar und schmilzt unter Gasentwickelung bei 146 bis 148°. Das *Pikrat* $C_{11}H_{14}N_2S$, $C_6H_3N_3O_7$ erscheint in derben, dunkelgelben, gezahnten Nadeln vom Schmelzp. 117 bis 119°. Bei der Oxydation des ψ-Thioharnstoffes mit Kaliumchlorat und Salzsäure wurde eine *Verbindung* $C_{11}H_{13}N_2ClSO_2$ gebildet, die aus Alkohol in kurzen, glänzend weißen Nadeln vom Schmelzp. 125 bis 126° kristallisierte. Da die Verbindung beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 225° unter Bildung von β-Methyltaurin, Kohlensäure, Ammoniak und wahrscheinlich Benzylchlorid zerlegt wird, dürfte sie nach der Formel

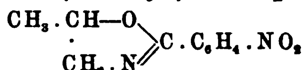


[1]) Name und Formel der homologen Äthylenverbindung von Gabriel und Stelzner, JB. f. 1896, S. 1840; Ber. 29, 2385, sind entsprechend abzuändern.

konstituiert sein. — II. *Neue Oxazoline.* Wenn man β-Brompropylaminhydrobromid mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler kocht, dann Essigsäure und überschüssiges Anhydrid im Vakuum bei 60 bis 90° abdestilliert und den Rückstand mit Kalilauge destilliert, so geht *β-μ-Dimethyloxazolin*



über. Es ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, süßlich pyridinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 117 bis 119° siedet, an der Luft begierig Wasser anzieht und sich darin, sowie in Alkohol sehr leicht löst. Das *Platindoppelsalz* $2\,C_5H_9NO, H_2PtCl_6$ scheidet sich aus alkoholischer Lösung in feinen, büschelig verwachsenen, gelborangefarbenen, leicht in Wasser löslichen Nadeln ab, welche bei 188 bis 190° unter Zersetzung schmelzen. Das *Golddoppelsalz* $C_5H_9NO, HAuCl_4$ erscheint in flachen, gezahnten Nadeln. Das *Pikrat* $C_5H_9NO, C_6H_3N_3O_7$ fällt aus der Lösung des Hydrochlorids mit Natriumpikrat in hellgelben, rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzp. 114 bis 115°. Dampft man eine wässerige Lösung von chlorwasserstoffsaurem Dimethyloxazolin auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein klarer Sirup zurück, der im Exsiccator unvollkommen erstarrt und an der Luft wieder zerfließt. Er besteht aus *Essigsäureamidoisopropylester*[1] $CH_3.CH(CO_2.CH_3).CH_2.NH_2$; denn er liefert mit alkoholischer Platinchloridlösung ein *Platindoppelsalz* $2\,C_5H_{11}NO_2, H_2PtCl_6$, das aus heißem, wässerigem Alkohol in glänzenden, gelben, bei 207 bis 209° unter Zersetzung schmelzenden Schüppchen kristallisiert. — Aus bromwasserstoffsaurem β-Brompropylamin, o-Nitrobenzoylchlorid und Kalilauge wurde *β-Brompropyl-o-nitrobenzamid*[2] $CH_3.CHBr.CH_2.NH.CO.C_6H_4.NO_2$ bereitet, das aus Benzol in langen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 104 bis 105° kristallisiert. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Amid in *β-Methyl-μ-o-nitrophenyloxazolin*



übergeführt. Dieses ist ein fast farbloses, stark lichtbrechendes, angenehm aromatisch riechendes, dickes Öl, welches unter 8 mm Druck bei 173 bis 176° siedet, sich in Alkohol, Äther, Chloroform sehr leicht, in Wasser schwer löst und sich mit Wasserdampf

---

[1]) Vergl. Gabriel und Elfeldt, JB. f. 1891, S. 1067. — [2]) Vergl. JB. f. 1891, S. 1068.

kaum verflüchtigt. Sein *Hydrochlorid* $C_{10}H_{10}N_2O_3$, HCl fällt beim Zufügen von alkoholischer Salzsäure zur gekühlten alkoholischen Lösung des Oxazolins in feinen, langen Nadeln vom Schmelzp. 119 bis 120° aus. Das *Chloroplatinat* $2C_{10}H_{10}N_2O_3$, H_2PtCl_6 erhält man aus alkoholischer Lösung in dunkel orangefarbenen, dicken, kurzen Nadeln, die unter Zersetzung bei 187 bis 188° schmelzen. Das *Pikrat* $C_{10}H_{10}N_2O_3$, $C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus alkoholischer Lösung seiner Komponenten allmählich in seidenglänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 129 bis 130° aus. Wenn das Hydrochlorid des Oxazolins in wässeriger Lösung eingedampft wird, so bleibt das *chlorwasserstoffsaure Salz des o-Nitrobenzoësäureamidoisopropylesters* $CH_3.CH(CH_2.NH_3Cl).O.CO.C_6H_4NO_2$ als hygroskopische, kristallinische Masse zurück. Ein daraus hergestelltes *Platindoppelsalz* $2C_{10}H_{12}N_2O_4$, H_2PtCl_6 kristallisiert in hellorangefarbenen, kurzen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 215° und löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. Das *Pikrat* $C_{10}H_{12}N_2O_4$, $C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus 20proz. Alkohol in hellgelben Prismen aus; es schmilzt bei 176 bis 178° und löst sich sehr schwer in Wasser und Alkohol. — Analog der o-Verbindung wurde auch das *β-Brompropyl-p-nitrobenzamid* $CH_3.CHBr.CH_2.NH.CO.C_6H_4NO_2$ bereitet. Es kristallisiert aus wenig siedendem Benzol oder Alkohol in langen, ganz schwach grüngelben Nadeln vom Schmelzp. 135°. Mit alkoholischer Kalilauge erhält man daraus das *β-Methyl-μ-p-nitrophenyloxazolin*

$$\begin{matrix} CH_3.CH.O \\ \cdot \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\!\! C.C_6H_4.NO_2.$$

Dieses kristallisiert aus 70proz. Alkohol in dünnen, rechtwinkeligen, weißgelben Tafeln vom Schmelzp. 134 bis 135°, ist mit Wasserdampf kaum flüchtig, in Alkohol, Äther und Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Sein *Platindoppelsalz* $2C_{10}H_{10}N_2O_3$, H_2PtCl_6 erscheint in dunkel rotgelben, langen, derben, zugespitzten Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 192°. Das *Pikrat* $C_{10}H_{10}N_2O_3$, $C_6H_3N_3O_7$ bildet feine, verfilzte, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 186°. *p-Nitrobenzoësäure-β-Amidoisopropylester* $CH_3.CH(CH_2.NH_2).O.CO.C_6H_4.NO_2$ kristallisiert aus heißem Wasser in perlmutterglänzenden Schuppen vom Schmelzp. 167 bis 168°. Sein *Hydrochlorid* $C_{10}H_{12}N_2O_4$, HCl scheidet sich aus wässeriger Lösung in Blättchen ab, die bei 191 bis 192° unter Bräunung schmelzen. Das *Platindoppelsalz* $2C_{10}H_{12}N_2O_4$, H_2PtCl_6 besteht aus hell orangefarbenen Nädelchen, ist in Wasser und Alkohol sehr schwer lös-

lich und schmilzt unter Zersetzung bei 191 bis 193°. Das *Pikrat* $C_{10}H_{12}N_2O_4$, $C_6H_3N_3O_7$ bildet verästelte, kleine, hellgelbe Nadeln und schmilzt nach vorhergegangener Sinterung bei 168 bis 169°. *O. H.*

W. Ssolonina. Über 1, 1-Dimethyl-3-Aminobutan [1]. — *1, 1-Dimethyl-3-Aminobutan*, $(CH_3)_3.C.CHNH_2.CH_3$, wird aus Pinakolinoxim, $(CH_3)_3$–C–C:NOH–CH_3, erhalten durch Einwirkung von Na auf die alkoholische Lösung des Oxims. Es stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedep. 103 bis 104° vor, die bei — 20° zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. In Wasser ist es schwer löslich. Das HCl-Salz, $C_6H_{13}NH_2.HCl$, bildet lange Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Chloroplatinat, $(C_6H_{13}NH_2.HCl)_2PtCl_4$, bildet große, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle. Das Chloraurat, $C_6H_{13}NH_2.HCl.AuCl_3$, kristallisiert aus Alkohol in dünnen, gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 178°, die in Alkohol und Äther leicht, in Chloroform schwerer und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Aus $C_6H_5SO_2Cl$ und einem Überschuß des Amins in ätherischer Lösung entsteht die Verbindung $C_6H_{13}NHSO_2C_6H_5$ in Gestalt dicker Tafeln vom Schmelzp. 96,5°. Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich. In wässerigem KOH und NaOH ist sie schwer löslich. — Sämtliche Salze wurden analysiert. *Lj.*

W. Marckwald und Alb. v. Droste-Hülshoff. Über die Methyläthylpropylisobutylammoniumbase [2]. — Nach einer vor acht Jahren veröffentlichten kurzen Notiz von Le Bel [3] ist es ihm gelungen, das Chlorid der genannten Base durch Pilzvegetation in optisch aktive Form überzuführen. Da Le Bel weder das Chlorid selbst, noch die bei seiner Bereitung erhaltenen Zwischenprodukte beschrieben hat, untersuchten die Verfasser die erwähnte Verbindung von neuem. Käufliches Äthylamin wurde mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge in das *p-Toluolsulfäthylamid* [4] $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_2H_5$ übergeführt, das nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 63 bis 64° schmilzt. Durch Erhitzen dieser Verbindung mit Isobutylbromid und alkoholischem Kali auf 100° wurde *p-Toluolsulfäthylisobutylamid* $CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_2H_5)(C_4H_9)$ als ölige Flüssigkeit erhalten. Beim Erhitzen mit Chlorschwefelsäure entsteht daraus p-Toluolsulfochlorid und das saure Sulfat des Äthylisobutylamins [5]. Das *Äthylisobutylamin*

---

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 541—542. — [2] Ber. 32, 560—564. — [3] JB. f. 1891, S. 362. — [4] JB. f. 1886, S. 1551. — [5] Vergl. JB. f. 1898, S. 1611; Marckwald u. Droste-Hülshoff, Ber. 31, 3263.

$HN(C_2H_5)(C_4H_9)$ siedet bei 98°; sein *Hydrochlorid* bildet weiße, luftbeständige Kristalle, unlöslich in Äther, sehr löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform; Schmelzp. 209° unter geringer Zersetzung. Das *Platindoppelsalz* $2\,C_6H_{15}N, H_2PtCl_6$ schmilzt unter Zersetzung bei 201° und löst sich ziemlich leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Das *Äthylisobutylnitrosamin* $ON.N(C_2H_5)(C_4H_9)$ siedet bei 193°. Durch Kochen des Äthylisobutylamins mit methylschwefelsaurem Natrium in wässeriger Lösung [1]) wurde Methyläthylisobutylamin bereitet und von unangegriffener sekundärer Base durch Behandlung mit Benzolsulfochlorid und Alkali gereinigt. Das *Methyläthylisobutylamin* $(CH_3)N(C_2H_5)(C_4H_9)$ siedet bei 105°; sein Hydrochlorid ist zerfließlich; das *Platindoppelsalz* $2\,C_7H_{17}N, H_2PtCl_6$ schmilzt unter Zersetzung bei 197°, löst sich ziemlich in Wasser und schwer in Alkohol; das *Golddoppelsalz* $C_7H_{17}N, HAuCl_4$ schmilzt bei 99° und löst sich schwer in Wasser. Wenn die tertiäre Base mit der berechneten Menge Propyljodid 20 Stunden lang auf 100° erhitzt wird, so entsteht nahezu quantitativ das *Methyläthylpropylisobutylammoniumjodid* $(CH_3)(C_2H_5)N(C_3H_7)(C_4H_9)J$. Dieses besteht aus weißen Kristallen, welche bei 196,5° schmelzen, sich nicht in Äther, leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform lösen. Die aus dem Jodid mit Silberoxyd abgeschiedene freie *Basis* kristallisiert nicht; ihr *Chlorid* ist zerfließlich; das *Platindoppelsalz* $2\,C_{10}H_{24}NCl, PtCl_4$ schmilzt bei 236° unter Zersetzung, löst sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol; das *Golddoppelsalz* $C_{10}H_{24}NCl, AuCl_3$ schmilzt bei 103° und löst sich in heißem Alkohol, dagegen nicht in Wasser. In 5proz. Lösungen des Chlorids wurden Schimmelpilze, anscheinend Penicillium glaucum, gezüchtet; doch *gelang* es selbst nach 10 Wochen *nicht*, auf diese Weise *optisch aktive Lösungen* zu bekommen. Versuche, eine Spaltung der Basis durch Überführung in Salze optisch wirksamer Säuren zu erzielen, scheiterten bisher an der Unkristallisierbarkeit dieser Salze. *O. H.*

J. A. Le Bel. Über die Stereochemie des Stickstoffs [2]). — Gegenüber Marckwald [3]) hält Verfasser seine Behauptung [4]), daß bei Derivaten des Chlorammoniums, welche vier verschiedene Radikale an das Stickstoffatom gebunden und im ganzen mindestens zehn Kohlenstoffatome enthalten, *optische Isomerie* möglich ist, aufrecht. Zur Darstellung der schon früher beschriebenen, optisch aktiven Stickstoffverbindung muß folgender Weg genau

---

[1]) JB. f. 1891, S. 851. — [2]) Compt. rend. 129, 548—550. — [3]) Vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Compt. rend. 112, 724; JB. f. 1891, S. 362.

eingehalten werden. Käufliches *Isobutylamin* wird mit (1/2 Mol.) Propyljodid behandelt und durch Fraktionieren des Reaktionsproduktes *Isobutylpropylamin* vom Siedep. 125° erhalten, analog aus letzterem durch Behandlung mit Jodäthyl das *Isobutylpropyläthylamin* vom Siedep. 146°. Dasselbe darf nicht mit Natriumnitrit gereinigt werden, weil dadurch geringe Mengen von Oxydationsprodukten entstehen, welche bei der späteren Kultur stören. Es wird mit einem großen Überschuß von Jodmethyl behandelt, wobei trotz der heftigen Reaktion nicht abgekühlt werden darf, sondern schließlich noch auf 120° erhitzt wird. Das Produkt wird zuerst mit Wasser, dann mit Chlorblei behandelt. Letzteres verwandelt das Jod in Chlor und beseitigt außerdem einen großen Teil eines giftigen β-Derivates als Doppelsalz. Ein Rest von Jod wird durch Chlorsilber, alsdann sämtliche Metalle durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schließlich die überschüssige Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen entfernt. Auch beim Anstellen der Kultur mit Penicillium sind eine Reihe von näher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten und die Spaltung des *Isobutylpropyläthylmethylchlorids* in einen rechtsdrehenden α-Körper, welcher durch Salzsäure in der Kälte racemisiert wird und einen in der Flüssigkeit zurückbleibenden, linksdrehenden isomeren β-Körper, erfordert sehr lange Zeit. *Fa.*

W. Marckwald. Die Stereochemie des Stickstoffs[1]) — Verfasser ist der Ansicht, daß auch in der neuen Publikation von Le Bel[2]) kein *Beweis* für die optische Aktivierung des *Methyläthylpropylisobutylammoniumchlorids* durch Pilzvegetation vorliege. Da Le Bel die abgeänderte Reihenfolge, nach welcher Verfasser die Alkyle in das Ammonium einführte, als Ursache seines Mißerfolges bei der Spaltung bezeichnete, begann Verfasser die Darstellung der Ammoniumverbindung auf dem von Le Bel eingeschlagenen Wege, brach jedoch die Untersuchung wieder ab, nachdem durch die inzwischen erfolgte Mitteilung von Pope und Peachey[3]) die Frage der Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffs an einer anderen Ammoniumbase in bejahendem Sinne gelöst worden ist. Bei dieser Gelegenheit wurden folgende Verbindungen dargestellt. Aus Propylamin, p-Toluolsulfochlorid und Alkali wurde *p-Toluolsulfopropylamid* $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_3H_7$ bereitet, das sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löst und aus heißem Ligroin, worin es nur mäßig löslich

1) Ber. 32, 3508—3510. — 2) Vergl. vorstehendes Referat. — 3) Compt. rend. 129, 767.

ist, sich in weißen, bei 52° schmelzenden Kristallen abscheidet. Durch Erhitzen dieser Verbindung in alkoholischer Lösung mit äquivalenten Mengen Isobutylbromid und Alkali auf 100° wurde das *p-Toluolsulfopropylisobutylamid* $CH_3 . C_6H_4 . SO_2 . N(C_3H_7)(C_4H_9)$ dargestellt. Es scheidet sich aus heißem Ligroin in weißen, bei 59 bis 60° schmelzenden Kristallen ab, welche sich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht lösen. Bei der Spaltung mit Chlorschwefelsäure entsteht daraus *Propylisobutylamin* [1]) $HN(C_3H_7)(C_4H_9)$. Es ist eine wasserhelle, zugleich basisch und nach Fuselöl riechende, auf Wasser schwimmende und darin nur wenig lösliche, nur wenig kaustische, ölige Flüssigkeit und siedet unter 768 mm Druck bei 123°. Das *Hydrochlorid* $C_7H_{16}NH_2Cl$ bildet weiße, luftbeständige Kristalle, die bei 275° schmelzen, schon vorher stark sublimieren, sich in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aceton schwer, in heißem mäßig lösen. Das *Platindoppelsalz* [2]) $2C_7H_{16}NH_2Cl, PtCl_4$ ist kristallinisch, schmilzt bei 187 bis 188° und löst sich leicht in Alkohol und heißem Wasser. Das gelbe, kristallinische *Golddoppelsalz* $C_7H_{16}NH_2Cl, AuCl_3$ schmilzt bei 187 bis 188° und löst sich leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. *O. H.*

D. Trasciatti. Über ein neues Amylamin [3]). — In der Absicht, ein trimethyliertes Trimethylenglycol darzustellen, unterwarf Verfasser das *Isonitrosoamylcyanid* [4]) $(CH_3)_2C(CN) . C(NOH) . CH_3$ der Reduktion. Amalgamiertes Aluminium erwies sich als unwirksam; die Reduktion in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam gab eine unbefriedigende Ausbeute. Dagegen wurde das Cyanid vollständig reduziert, als es in siedender alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt wurde. Indessen hatte die Reduktion nicht zu dem erwarteten Diaminoisohexan geführt, sondern unter Abspaltung des Cyans zu einem neuen *Amylamin*, dem *3-Amino-2-methylbutan* $(CH_3)_2CH . C(NH_2) . CH_3$. Diese Base [5]) ist eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch und dem Siedep. 84 bis 87°. Ihr *Hydrochlorid* $C_5H_{11}NH_3Cl$ kristallisiert in zerfließlichen, feinen, seideglänzenden Nädelchen. Das *Platindoppelsalz* ist kristallinisch und in Wasser löslich. Das *neutrale Oxalat* $(C_5H_{11}NH_2)_2C_2H_2O_4$ ist weiß, kristallinisch, in Wasser leicht löslich und zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen; das *saure Oxalat* $C_5H_{11}NH_2, C_2H_2O_4$ kristallisiert aus kochen-

[1]) Vergl. Paal u. Heupel, JB. f. 1891, S. 831. — [2]) Vergl. Zeitschr. Krist. 1899, S. 64. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, II, 92—101. — [4]) Wallach, JB. f. 1887, S. 767; f. 1888, S. 961. — [5]) Vergl. Menschutkin, JB. f. 1898, S. 831.

dem Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch salpetrige Säure wird das neue Amylamin in Methylisopropylcarbinol[1]) übergeführt. Durch Oxydation dieses Alkohols wurde Methylisopropylketon und daraus mit Hydroxylamin das gleichfalls schon bekannte Oxim bereitet. Endlich wurde ein Teil des Ketons durch Behandlung mit Semicarbazid in das *Semicarbazon* $(CH_3)_2:CH.C(:N_2H.CO.NH_2).CH_3$ übergeführt. Diese Verbindung kristallisiert in weißen, fettglänzenden Blättchen, welche bei 110° schmelzen, sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen und auf Wasser schwimmen. Zum Vergleich wurde das Semicarbazon mit den nämlichen Eigenschaften auch aus käuflichem Methylisopropylketon hergestellt. *O. H.*

Thomas Clarke. Über β-Heptylamin. 1. Teil[2]). — Diese Verbindung ist früher von Cahours und Pelouze[3]), sowie von Schorlemmer[4]) dargestellt, in neuerer Zeit von Konowalow[5]) eingehender beschrieben worden. Verfasser bereitete sie aus dem Heptan von dem Harze der Pinus sabiniana, das seit der Untersuchung durch Schorlemmer und Thorpe[6]) für n-Heptan gilt. Der Kohlenwasserstoff wurde nach dem Vorgange von Venable[7]) in *β-Heptylbromid* vom Siedep. 164 bis 168° übergeführt. Das Bromid lieferte bei zwei- bis dreitägigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° neben Ammoniumbromid nur primäres β-Heptylammoniumbromid und Heptylen. Höher substituierte Heptylamine entstanden bei dieser Reaktion nicht[8]). Das reine *β-Heptylamin* $CH_3(.CH_2)_4.CH(NH_2).CH_3$ ist eine farblose Flüssigkeit von bitterem, brennendem Geschmack; es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 142 bis 144° und hat bei 24° das spez. Gew. 0,7667, bezogen auf Wasser derselben Temperatur. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Petroleumäther, schwer in Wasser. *β-Heptylammoniumbromid* $C_7H_{15}NH_3Br$ kristallisiert in feinen, weißen, seidenähnlichen Nadeln, welche bei 163° schmelzen, sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und fast gar nicht in Petroleumäther lösen. Das *Chlorid* $C_7H_{15}NH_3Cl$ bildet weiße, seidenartige Nadeln, schmilzt bei 133° und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber wie das Bromid. Das *Platindoppelsalz* $2C_7H_{15}NH_3Cl, PtCl_4$ kristallisiert in gelben Blättern, zersetzt sich bei 195° und löst sich leicht in Alkohol und warmem Wasser. Das *Chloraurat* $C_7H_{15}NH_3Cl, AuCl_3$

[1]) JB. f. 1876, S. 492; f. 1877, S. 363. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 1027—1031. — [3]) JB. f. 1863, S. 528. — [4]) Daselbst, S. 533. — [5]) JB. f. 1893, S. 640, sowie J. russ. phys.-chem. Ges. 27, 420. — [6]) JB. f. 1883, S. 520. — [7]) JB. f. 1880, S. 438. — [8]) Vergl. Jahn, JB. f. 1882, S. 472.

kristallisiert aus warmem Wasser in gelben Tafeln, schmilzt bei 63 bis 64° und löst sich in kaltem Wasser nur schwer. Das *Oxalat* $2C_7H_{15}NH_2, C_2H_2O_4$ bildet weiße Kristallplatten, welche unter Zersetzung bei 204 bis 205° schmelzen, sich nicht in Äther und Petroleumäther, leicht in warmem Wasser und warmem Alkohol lösen. Wenn das Salz mit Wasser gekocht wird, verflüchtigt sich das β-Heptylamin, und die Oxalsäure bleibt allein zurück. *O. H.*

Elizabeth Jeffreys. Über Undecylamin und Pentadecylamin und die Bereitung der höheren Amine der aliphatischen Reihe[1]). — Eine vorläufige Mitteilung über diese Untersuchung wurde schon früher[2]) veröffentlicht. Aus der jetzt vorliegenden, ausführlichen Abhandlung ist noch folgendes zu entnehmen. Um bei der Darstellung von Urethanen aus Bromamiden nach Lengfeld und Stieglitz[3]) die Bildung von Harnstoffen möglichst zu vermeiden, muß die Umlagerung schnell durch die ganze Masse hindurch vor sich gehen. Dies erreicht man dadurch, daß man in die Mischung des Amides mit Brom die Natriumalkoholatlösung auf einmal hineingießt. Um die primäre Natur des früher[2]) beschriebenen Pentadecylamins sicher zu stellen, wurde noch sein Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Phosgen und Natriumnitrit untersucht. In ätherischer Lösung vereinigt sich das Amin mit Schwefelkohlenstoff zu *pentadecyldithiocarbaminsaurem Pentadecylamin* vom Schmelzp. 99°. Bei längerem Erhitzen dieser Verbindung im geschlossenen Rohr auf 100° geht sie unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in *Dipentadecylthioharnstoff* $(C_{15}H_{31}NH)_2CS$ über, der aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt wird und dann bei 88,5° schmilzt. Wenn das Pentadecylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff zwei Tage lang gekocht wird, so entsteht neben dem erwähnten Thioharnstoff auch *Pentadecylsenföl* als ölige Flüssigkeit, die durch ihre Löslichkeit in Ligroin von dem Thioharnstoff getrennt wurde. Das Senföl zersetzt sich bei der Destillation im luftleeren Raum und konnte daher nicht rein erhalten werden. Mit Anilin liefert es aber den *Phenylpentadecylthioharnstoff* $C_{15}H_{31}NH.CS.NHC_6H_5$ vom Schmelzp. 79°, der mit gleichen Eigenschaften auch aus Phenylsenföl und Pentadecylamin entsteht, und mit Pentadecylamin vereinigt sich das Pentadecylsenföl zu Dipentadecylthioharnstoff. Wenn das Pentadecylaminhydrochlorid mit flüssigem Kohlen-

[1]) Amer. Chem. J. 22, 14—44. — [2]) JB. f. 1897, S. 1542. — [3]) JB. f. 1893, S. 935; f. 1894, S. 1312; f. 1896, S. 1235.

oxychlorid im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wird, so entsteht *Pentadecylharnstoffchlorid* $C_{15}H_{31}NH.COCl$ als farblose, feste, in Benzol und Ligroin lösliche Verbindung. Diese gibt nur schwer Chlorwasserstoff ab und wird zur Überführung in das Isocyanat in Benzollösung mit gebranntem Kalk erwärmt. Das *Pentadecylisocyanat* $C_{15}H_{31}NCO$ schmilzt bei 8 bis 14°. Mit Anilin vereinigt sich der Isocyansäureester zu *Phenylpentadecylharnstoff* $C_{15}H_{31}NH.CO.NHC_6H_5$ vom Schmelzp. 94° und mit Pentadecylamin zu *Dipentadecylharnstoff* $(C_{15}H_{31}NH)_2CO$. Letztere Verbindung wurde auch durch Entschwefelung des entsprechenden Thioharnstoffs in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd erhalten. Sie löst sich schwer in heißem Alkohol, kristallisiert in dünnen Nadeln und schmilzt bei 113°. Beim Kochen des Isocyanates mit Alkohol entsteht *Pentadecylcarbaminsäureäthylester* $C_{15}H_{31}NH.CO_2C_2H_5$, eine kristallinische Verbindung vom Schmelzp. 54°. Durch Erwärmen einer alkoholisch-wässerigen Lösung von salzsaurem Pentadecylamin und salpetrigsaurem Natrium wurde *Pentadecylalkohol*[1]) $C_{15}H_{31}OH$ gewonnen, ein weißer, kristallinischer, bei 45 bis 46° schmelzender Stoff. Daneben bildet sich ein Öl, das wahrscheinlich aus *Pentadecylen* $C_{15}H_{30}$ besteht. Bei der Vereinigung des Pentadecylalkohols mit Phenylisocyanat entsteht *Phenylcarbaminsäurepentadecylester* $C_6H_5NH.CO_2C_{15}H_{31}$, der aus Ligroin in Blättchen vom Schmelzp. 72° kristallisiert und sich in allen organischen Solventien auflöst. — *Stearinsäurechloramid* $C_{17}H_{35}.CO.NHCl$ wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Palmitinsäureverbindung dargestellt, jedoch nicht ganz rein erhalten. Mit Natriummethylat geht es in *Heptadecylcarbaminsäuremethylester* $C_{17}H_{35}.NH.CO_2CH_3$ über, der aus dem Amid auch durch Behandlung mit Brom und Natriummethylatlösung bereitet wurde. Der Ester kristallisiert aus Ligroin in Blättchen vom Schmelzp. 63 bis 64°. Bei der Destillation mit gelöschtem Kalk liefert er das *Heptadecylamin* $C_{17}H_{35}NH_2$ in fast quantitativer Ausbeute und mit den von Turpin[2]) angegebenen Eigenschaften. — Laurinsäureamid wurde durch Brom und Natriummethylat unter der oben angegebenen Bedingung direkt in *Undecylcarbaminsäuremethylester* $C_{11}H_{23}.NH.CO_2CH_3$ übergeführt. Dieses Urethan kristallisiert in Blättchen vom Schmelzp. 45 bis 47°, läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und löst sich nur wenig in Wasser, dagegen leichter in organischen Flüssigkeiten, als die anderen hier beschriebenen Urethane. Wenn man

---

[1]) Vergl. Simonini, JB. f. 1893, S. 680. — [2]) JB. f. 1888, S. 989.

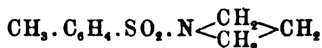
zu der Mischung von Laurinsäureamid und Brom das Natriummethylat langsam oder mit Unterbrechungen zufügt, so entsteht statt des Urethans der *Undecyllaurylharnstoff* $C_{11}H_{23}NH.CO.NH.CO.C_{11}H_{23}$, der in Blättchen kristallisiert, bei 105° schmilzt, sich leicht in heißem Alkohol, schwer in kalten organischen Flüssigkeiten auflöst. Durch Destillation des Undecylcarbaminsäuremethylesters mit Kalk wurde *Undecylamin* $C_{11}H_{23}NH_2$ gewonnen. Dieses schmilzt bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit und siedet unter 742 mm Druck bei 232°. Das *Hydrochlorid* $C_{11}H_{23}NH_3Cl$ kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Platten und löst sich nicht in Äther. Das *Platindoppelsalz* $(C_{11}H_{23}NH_3Cl)_2PtCl_4$ ist gelb, kristallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und zersetzt sich bei 190°. Das *Benzoylundecylamin* $C_{11}H_{23}NH.COC_6H_5$ kristallisiert in Nadeln, schmilzt bei 60° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin. *Undecylharnstoff* $C_{11}H_{23}.NH.CO.NH_2$ kristallisiert aus heißem Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 110°. Durch Erwärmen von chlorwasserstoffsaurem Undecylamin mit Natriumnitrit in wässerig-alkoholischer Lösung wurde der *n-Undecylalkohol* $C_{11}H_{23}OH$ erhalten, der jedoch zu seiner Reinigung in den Phenylcarbaminsäureester übergeführt und aus diesem regeneriert werden mußte. Er schmilzt dann bei 19° und siedet unter 15 mm Druck bei 131°. Durch Chromsäuremischung wird er zu n-Undecylsäure oxydiert. Mit Phenylisocyanat vereinigt sich der Alkohol zu *Phenylcarbaminsäureundecylester* $C_6H_5.NH.CO_2C_{11}H_{23}$, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 62° kristallisiert. Neben dem Undecylalkohol entsteht bei der Behandlung des Undecylaminhydrochlorids mit Natriumnitrit ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, *Undecylen* $CH_3(CH_2)_8CH:CH_2$ als eine unter 18 mm Druck bei ungefähr 84° siedende Flüssigkeit. Das *Undecylendibromid* $C_{11}H_{22}Br_2$ siedet unter 18 mm Druck bei 161°. — Wenn man die Säureamide mit Äthylalkohol und Natriumäthylat in Carbaminsäure-*Äthylester* überführt, so ist die Ausbeute etwas geringer als mit Methylalkohol, aber doch viel größer als nach den älteren Methoden. Nach dem neuen Verfahren wurden bereitet *Phenylcarbaminsäureäthylester*[1]) $C_6H_5.NH.CO_2C_2H_5$ vom Schmelzp. 52° und *m-Nitrophenylcarbaminsäureäthylester*[1]), ferner der schon oben erwähnte *Pentadecylcarbaminsäureäthylester*, welcher bei 54° schmilzt und unter 14 mm Druck bei 225° siedet. — Alle Versuche, die Acylalkylharnstoffe durch direkte Vereinigung eines Säureamides mit

[1]) Swartz, JB. f. 1897, S. 1977.

einem Isocyanat in alkoholischer Lösung darzustellen, führten zu negativen Resultaten. Es gelang auch nicht, durch Einwirkung von Brom und Natriummethylat auf Zimtsäureamid und Salicylsäureamid Urethane zu erhalten, weil in diesen Fällen das Brom sich an der Stelle der Doppelbindung addiert oder in den Benzolkern für Wasserstoff substituierend eintritt. *O. H.*

Curtis C. Howard und W. Marckwald. Zur Konstitution des Vinylamins[1]). — Durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus β-Bromäthylamin erhielten Gabriel und Stelzner[2]) eine Basis C_2H_5N, welche sie wegen ihrer großen Additionsfähigkeit als *Vinylamin* $C_2H_3NH_2$ auffaßten. Den Verfassern fiel die Ähnlichkeit dieses Amins mit dem Trimethylenimin[3]) auf, und bei der Prüfung nach der Methode von Hinsberg[4]) zeigte es in der Tat das Verhalten eines *sekundären* Amins. Danach betrachten die Verfasser die Verbindung als *Dimethylenimin* [$-CH_2-CH_2-NH-$]. Wenn das sogenannte Vinylamin mit Benzolsulfochlorid und Alkalilauge geschüttelt wird, so bildet sich *Benzolsulfodimethylenimid* $C_6H_5.SO_2.N:C_2H_4$ als schweres, in Alkalien völlig unlösliches Öl. Das auf gleiche Weise bereitete *p-Toluolsulfodimethylenimid* $CH_3.C_6H_4.SO_2.N:C_2H_4$ ist kristallinisch, schmilzt bei 52°, löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und ziemlich leicht in heißem Ligroin. Die Additionsreaktionen des Dimethylenimins erklären sich aus der im Dreiring wahrscheinlich herrschenden hohen Spannung, welche eine leichte Aufspaltung desselben bewirkt. Mit der hohen Spannung steht wohl auch der abnorm hohe Siedepunkt des Äthylenimins im Zusammenhang. Die Siedepunktsdifferenz zwischen dieser Verbindung und dem Trimethylenimin beträgt nur 7,5°, zwischen der Trimethylencarbonsäure[5]) und Tetramethylencarbonsäure[5]) ebenfalls nur 8°, während bei den höheren Gliedern in beiden Reihen die Siedepunkte um 18 bis 25° steigen. *O. H.*

Curtis C. Howard u. W. Marckwald. Über Trimethylenimin[6]). — Wenn man das *p-Toluolsulfotrimethylenimid*[7])



$$CH_3.C_6H_4.SO_2.N{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CH_2$$

mit 25 proz. Salzsäure zwei Stunden lang auf 150° erhitzt, so wird es glatt in Toluol, Schwefelsäure und *γ-Chlorpropylamin*[8])

[1]) Ber. 32, 2036—2038. — [2]) JB. f. 1895, S. 1379. — [3]) S. nachstehendes Referat. — [4]) JB. f. 1890, S. 1760. — [5]) Perkin, JB. f. 1884, S. 1080; f. 1885, S. 577; f. 1887, S. 1501. — [6]) Ber. 32, 2031—2035. — [7]) JB. f. 1898, S. 1611; Ber. 31, 3264. — [8]) Vergl. Lohmann, JB. f. 1891, S. 905.

$ClCH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ gespalten. Bewirkt man die Spaltung durch vierstündiges Erhitzen mit 25 proz. Schwefelsäure auf 170 bis 180°, so entsteht neben Toluol und Schwefelsäure *γ-Hydroxypropylamin* [1]) $CH_2OH.CH_2.CH_2.NH_2$. Das *Platinchloriddoppelsalz* $2C_3H_9NO, H_2PtCl_6$ dieser Base schmilzt bei 199°; das *Pikrat* $C_3H_9NO, C_6H_3N_3O_7$ schmilzt bei 222° unter Zersetzung und löst sich schwer in Wasser und Alkohol. Das Trimethylenimin ist also gegen Säuren nicht hinreichend beständig, um es durch diese aus dem Sulfamid abzuspalten, und mit Alkalien gelingt die Spaltung des Sulfamides überhaupt nicht. Wenn man aber das p-Toluolsulfotrimethylenimid in amylalkoholischer Lösung mit Natrium kocht, so wird die Verbindung durch den entstehenden Wasserstoff in Toluol, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Trimethylenimin zersetzt; letzteres bildet sich fast in theoretischer Menge. Das *Trimethylenimin* $CH_2{<}{}^{CH_2}_{CH_2}{>}NH$ ist eine stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, bei 20,4° das spez. Gew. 0,8436 besitzt und unter 748 mm Druck bei 63° siedet [2]). Das *Golddoppelsalz* $C_3H_6NH_2Cl, AuCl_3$ schmilzt bei 192°. In Berührung mit Säuren ist das Trimethylenimin sehr wenig beständig. Wenn man die neutrale Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes eindampft, so nimmt sie alkalische Reaktion an, indem sich γ-Chlorpropylamin und dessen Zersetzungsprodukte bilden. Aus dem mit Salzsäure eingedampften Rückstand erhält man neben Trimethylenimin und komplizierteren Zersetzungsprodukten eine bei ungefähr 160° siedende *Base* [2]) $C_6H_{14}N_2$. — *as-Trimethylenharnstoff* $C_3H_6:N.CO.NH_2$, aus dem Trimethylenimin mit Kaliumcyanat und Salzsäure bereitet, kristallisiert in Tafeln, welche bei 207° schmelzen, sich nicht in Äther, schwer in Alkohol und leicht in Wasser lösen. *Trimethylendithiocarbaminsaures Trimethylenimin* $C_3H_6:N.CS.S.NH_2:(C_3H_6)$ bildet weiße, bei 89° schmelzende Kristalle, die sich nicht in Äther, wenig in Benzol und leicht in Alkohol lösen. *Trimethylenphenylthioharnstoff* $C_3H_6:N.CS.NH.C_6H_5$ schmilzt bei 110°, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. *Benzolsulfotrimethylenimid* $C_6H_5.SO_2.N:C_3H_6$ schmilzt bei 68°, löst sich leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in warmem Wasser und warmem Ligroin. *Nitrosotrimethylenimin* $C_3H_6:N.NO$, aus der Base mit Essigsäure und Natriumnitrit dargestellt, ist eine schwach gelbe,

[1]) JB. f. 1888, S. 982. — [2]) Vergl. Gabriel und Weiner, JB. f. 1888, S. 983; Ladenburg und Sieber, JB. f. 1890, S. 954.

ölige Flüssigkeit, die bei 196 bis 197° siedet und sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. *O. H.*

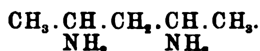
N. Menschutkin. Allyldipropylamin[1]). — 15 g $(C_3H_7)_2NH$ und 9 g C_3H_5Br werden in Benzollösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion geht quantitativ vor sich und es entstehen das Bromwasserstoffsalz des Dipropylamins und *Allyldipropylamin*, eine Flüssigkeit mit dem Siedep. 150 bis 152°; $d_{16} = 0{,}7587$. Das Chloraurat, $(C_3H_7)_2(C_3H_5)NH, HCl, AuCl_3 + 2H_2O$, hat kristallinische Struktur und schmilzt bei etwa 88 bis 89° unter Goldabscheidung. Das Chloroplatinat, $[(C_3H_7)_2(C_3H_5)NH, HCl]_2PtCl_4 + H_2O$, bildet hellorange gefärbte Kristalle. Die Analysen wurden von B. Dübowsky ausgeführt. *Lj.*

Berthelot. Über einige Merkmale der Diamine bezüglich ihrer Neutralisation[2]). — Verfasser zeigt, daß die Untersuchung der Neutralisationsvorgänge auf thermochemischem oder alkalimetrischem Wege dazu dienen kann, ein Polyamin von einem Monoamin zu unterscheiden, die Menge des Polyamins in einer Lösung zu ermitteln und selbst den Betrag einer starken Säure zu bestimmen, welche mit dem Amin schon verbunden ist, ohne es ganz zu sättigen. Wenn ein Monamin in verdünnter Lösung mit mehreren gleichgroßen Fraktionen Salzsäure zusammengebracht wird, so entwickelt jede Fraktion gleichviel Wärme. Bei den Diaminen besteht diese Proportionalität nicht, weil sie ungleich starke Valenzen haben. Ist die Neutralisationswärme eines Diamins bekannt, so kann man durch thermochemische Neutralisation seine Menge und durch fraktionierte Neutralisation auch noch die Menge der schon vorhandenen Säure, wenigstens der Theorie nach, bestimmen. Dieselben Fragen lassen sich aber schneller, leichter und genauer auf alkalimetrischem Wege unter Benutzung zweier Indikatoren, wie *Methylorange* und *Phenolphtaleïn*, beantworten. Man kann sich dabei entweder der direkten Titrierung mit einer starken Säure, oder der Übersättigung und Rücktitrierung mit Kalilauge bedienen und erhält in jedem Falle drei sich gegenseitig kontrollierende Zahlenwerte, zwei von den Titrationen mit den zwei Indikatoren, den dritten aus ihrer Differenz. Methylorange wird von schwachen Säuren nicht verändert und rötet sich in Berührung mit Diaminen erst, wenn beide Valenzen derselben mit Salzsäure gesättigt sind. Phenolphtaleïn dagegen, das nur von starken Basen gerötet, von schwachen Säuren

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 44—45. — [2]) Compt. rend. 129, 694—700; vergl. Astruc, diesen JB., S. 1309.

wieder entfärbt wird, zeigt in den Diaminen nur eine Valenz an. Beispielsweise erforderten gleiche Mengen einer Piperazinlösung beim Übersättigen mit titrierter Salzsäure und Zurücktitrieren mit Kalilauge 60,5 ccm Säure mit Methylorange und 29,4 ccm mit Phtaleïn als Indikator. Nach der ersten Titration berechnen sich 1,77 g, nach der zweiten 1,72 g und aus der Differenz beider 1,81 g Piperazin, während in Wirklichkeit 1,766 g vorhanden waren. Das Methylorange kann als Indikator auch durch Kaliumbichromat ersetzt werden. *O. H.*

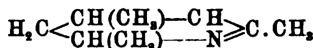
C. Harries und Tamemasa Haga. Beiträge zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen [1]). — Die Verfasser haben im vorigen Jahre [2]) mitgeteilt, daß bei der Reduktion des Acetylacetondioxims, je nachdem dieselbe in saurer oder alkalischer Lösung ausgeführt wird, zwei stereoisomere inaktive Diaminopentane entstehen, und beschreiben diese und ihre Derivate jetzt ausführlicher. Um bei der Darstellung des *Acetylacetondioxims* die Entstehung von Dimethylisoxazol [3]) $(CH_3)_2C_3H(:N.O.)$ zu vermeiden, muß man das Acetylaceton immer zu einem Überschuß von Hydroxylamin fließen lassen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Dioxim in langen, weißen Prismen ab [4]). Bei der Reduktion des Dioxims in alkoholischer Lösung mit Natrium entsteht das *labile* oder *α-Diaminopentan*, wahrscheinlich räumlich


$$CH_3.\underset{NH_2}{CH}.CH_2.\underset{NH_2}{CH}.CH_3.$$

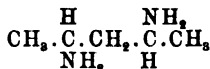
Bei seiner Darstellung muß man sich hüten, zuviel Natrium zu gebrauchen und zu lange mit dem Natriumäthylat zu kochen, weil es sonst mehr oder weniger in das stabile Diamin umgelagert wird. Nach geeigneter Reinigung ist das α-Diamin eine farblose, schwach ammoniakalisch riechende, an der Luft rauchende, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, welche unter 20 mm Druck bei 46 bis 47°, unter 760 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 120 bis 140° siedet und an der Luft durch Anziehung von Kohlensäure zu einem kristallinischen Carbamat erstarrt. Obwohl das α-Diaminopentan in alkalischer Lösung entsteht, so ist es dem Alkali gegenüber doch nicht stabil. Bei 20stündigem Kochen mit Natriumäthylatlösung wird es in die stabile β-Modifikation umgewandelt. *α-Diaminopentandihydrochlorid* $C_5H_{10}(NH_3Cl)_2$ ist ein neutral reagierendes, nicht zerfließ-

[1]) Ber. 32, 1191—1199. — [2]) JB. f. 1898, S. 1407. — [3]) Zedel, JB. f. 1888, S. 1338, 1580. — [4]) Combes, JB. f. 1887, S. 624.

liches, weißes Salz ohne Schmelzpunkt; 1 g desselben löst sich in 18,3 ccm siedendem 95 proz. Alkohol und kristallisiert beim Erkalten in Prismen. Das *Platindoppelsalz* kristallisiert in großen, goldgelben, in Wasser leicht löslichen Säulen. Das *Dinitrat* bildet weiße Prismen, die bei 165° schmelzen und sich in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen. *α-Diacetyldiaminopentan* $C_5H_{10}(NH.CO.CH_3)_2 + H_2O$, aus der Base mit Essigsäureanhydrid bereitet, kristallisiert aus Wasser in dicken, etwas zerfließlichen Prismen. In wasserhaltigem Zustande sintert die Verbindung bei 115° und schmilzt bei 163°; in wasserfreiem Zustande schmilzt sie bei 167 bis 168°. Sie löst sich leicht in Alkohol und wird durch Äther gefällt; 10 g der Verbindung lösen sich in 4 g siedendem Wasser. *α-Dibenzoyldiaminopentan* $C_5H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ kristallisiert aus verdünntem Alkohol in länglichen Blättchen, schmilzt bei 190 bis 191°, löst sich sehr leicht in Alkohol, nicht in Wasser und Äther. *α-Äthenylbase, [cis (?)-Trimethyltetrahydropyrimidin]*



wurde durch Erhitzen von 1 Mol. des Diaminhydrochlorids mit 2 Mol. geschmolzenen Natriumacetats[1]) und Abdestillieren des Reaktionsproduktes im Vakuum dargestellt. Die gereinigte Äthenylbase kristallisiert in dünnen Platten, welche bei 61° zu sintern anfangen und bei ungefähr 73° schmelzen. Aus der Luft ziehen sie begierig Wasser und Kohlensäure an. In flüssigem Zustande ist die Verbindung sirupdick, von stark alkalischer Reaktion und siedet unter 20 mm Druck etwas über 100°. *Hydrochlorid* und *Sulfat* kristallisieren gut; das *Nitrat* $C_7H_{14}N_2, HNO_3$ kristallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen, welche bei 194° schmelzen und in Äther unlöslich sind. — Bei der Reduktion des *Acetylacetondioxims* in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam entsteht hauptsächlich *stabiles* oder *β-Diaminopentan*

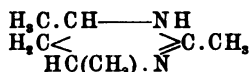


neben wenig *α*-Verbindung. Man führt das rohe Basengemisch in das Nitrat über, kristallisiert dieses um und kocht es dann mit der sechsfachen Menge Natriumäthylat sieben Stunden lang am Rückflußkühler, wonach man sich mittels Benzoylchlorid überzeugt, daß kein labiles Diamin mehr vorhanden ist. Das reine

---

[1]) Vergl. Ladenburg, JB. f. 1894, S. 1980.

β-Diamin ist eine wasserhelle, an der Luft rauchende, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, die unter 11 bis 12 mm Druck bei 43 bis 44° siedet und begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, dabei aber nicht zu einem festen Carbamat erstarrt. Das sehr zerfließliche *β-Diaminopentanhydrochlorid* bildet dicke, prismatische Kristalle, die sich nicht in Äther und wenig in kaltem Alkohol lösen. Das *Platindoppelsalz* bildet gelbe, in Wasser sehr schwer lösliche Würfel. Das *Hydrobromid* $C_5H_{10}(NH_3Br)_2$ kristallisiert aus Alkohol-Äther in farblosen, dicken Prismen, welche sich wenig in Alkohol, leicht und mit saurer Reaktion in Wasser lösen. Das *Nitrat* $C_5H_{10}(NH_3NO_3)_2$ kristallisiert aus wässerigem Alkohol in Prismen, schmilzt bei 196° und reagiert neutral. Das *Acetylderivat* des β-Diamins ist bei 15° ein dicker Gummi, bei 100° dünnflüssig, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Das *Dibenzoylderivat* $C_5H_{10}(NH.C_7H_5O)_2$ kristallisiert aus gleichen Volumen Alkohol und Wasser in kurzen, dicken Prismen, aus stärkerem Alkohol in sehr charakteristischen, langen, feinen Nadeln; in Wasser und Äther ist es unlöslich. Die Verbindung schmilzt bei 189 bis 190°, fast übereinstimmend mit der α-Verbindung; ein Gemisch von gleichen Teilen beider Verbindungen schmilzt aber schon bei 153°. Die *β-Äthenylbase [trans(?)-Trimethyltetrahydropyrimidin]*

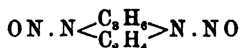


wurde aus dem β-Diaminhydrochlorid nach der bei der α-Base angegebenen Methode bereitet. Die zunächst sirupartige Verbindung erstarrt im Exsiccator zu sternförmig angeordneten Nadeln oder Prismen, die bei 98° sintern und bei 102° schmelzen. Unter 20 mm Druck sublimiert die Base schon zwischen 60 und 80°. Sie ist sehr hygroskopisch, stark alkalisch und geht an der Luft durch Anziehung von Kohlensäure in ein festes Carbamat über. In Äther ist sie schwer löslich. Das *Nitrat* $C_7H_{14}N_2, HNO_3$ kristallisiert aus kochendem Alkohol in dünnen Prismen oder netzförmig angeordneten, feinen Nadeln. Es reagiert neutral und schmilzt unter Zersetzung bei 250 bis 251°. *O. H.*

Leopold Bleier. Bildung sekundärer Basen aus Äthylendiamin [1]). — Äthylendiamin und Trimethylenbromid wirken beim Zusammengießen heftig aufeinander ein. Doch gelingt es auch bei Mäßigung der Reaktion durch Verdünnen mit Alkohol und

[1]) Ber. 32, 1825—1830.

Eiskühlung nicht, aus den Reaktionsprodukten Trimethylenäthylendiamin zu erhalten. Wohl aber gelangt man zu dieser Base nach der Methode von Hinsberg[1]). Äthylendibenzolsulfamid wurde mit Trimethylenbromid, Natronlauge und Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und auf diese Weise *Trimethylenäthylendibenzolsulfamid* $C_6H_5 . SO_2 . N<^{C_3H_6}_{C_2H_4}>N . SO_2 . C_6H_5$ dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet diese Verbindung seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 148 bis 149°; sie kann auch aus Benzol oder Essigsäure umkristallisiert werden. Durch achtstündiges Erhitzen mit konzentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° wurde aus dem Sulfamid das *Trimethylenäthylendiamin*[2]) $HN<^{C_3H_6}_{C_2H_4}>NH$ abgespalten. Diese Base erstarrt beim Abkühlen zu glänzenden, blätterigen, weißen Kristallen; sie raucht an der Luft, zieht Wasser an, zerfließt damit und bräunt sich nach einiger Zeit. Sie riecht ammoniakalisch und siedet unzersetzt bei 168 bis 170°. In Wasser löst sie sich sehr leicht; sie löst sich außerdem in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther. Das *Hydrochlorid* $C_5H_{10}N_2H_4Cl_2$ kristallisiert aus Alkohol in dünnen, weißen, hygroskopischen Nadeln. Das *Platindoppelsalz* $C_5H_{10}N_2H_4Cl_2$, $PtCl_4$ bildet orangegelbe Kristallblättchen, schwärzt sich von 270° an und schmilzt unter Aufschäumen bei 292°. Das *Golddoppelsalz* $C_5H_{10}N_2H_4Cl_2$, $2AuCl_3$ ist ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Das *Quecksilberdoppelsalz* $C_5H_{10}N_2H_4Cl_2 + 4HgCl_2$ wird aus seinen Komponenten als weißer Niederschlag erhalten, der aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann und bei 243° schmilzt. Das *Hydrobromid* $C_5H_{10}N_2H_4Br_2$ kristallisiert aus siedendem Alkohol in glänzenden, etwas hygroskopischen, in Wasser sehr leicht löslichen Blättchen, die sich von 220° an schwärzen und dann verkohlen, ohne zu schmelzen. Das *Pikrat*, $C_5H_{12}N_2$, $2C_6H_3N_3O_7$ fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen seiner Bestandteile als hellgelbes Pulver aus, das aus siedendem Wasser in kurzen Nadeln kristallisiert, sich von 240° an schwärzt und unter Zersetzung bei 265° schmilzt. *Trimethylenäthylendinitrosamin*



$$ON . N<^{C_3H_6}_{C_2H_4}>N . NO$$

[1]) JB. f. 1891, S. 2028; f. 1892, S. 2061; f. 1895, S. 1597. — [2]) Während diese Verbindung mit Siebenring verhältnismäßig leicht entsteht, gelingt es nach einer Anmerkung Ladenburgs auf keine Weise, aus Äthylendiamin und Propylenbromid *Methylpiperazin* darzustellen.

wurde als schwach gefärbte, feste Masse erhalten, die bei 92° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, sich leicht in Chloroform und Alkohol, weniger in Äther und Benzol und schwer in Ligroin löst.

Trimethylenäthylendibenzamid



$$C_6H_5.CO.N{<}{}^{C_3H_6}_{C_2H_4}{>}N.CO.C_6H_5$$

wurde aus dem chlorwasserstoffsauren Salz der Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge bereitet. Aus heißem Wasser kristallisiert die Verbindung in langen, schmalen, glasglänzenden Lamellen, welche über Schwefelsäure verwittern, bei 103° ihr Kristallwasser verlieren und dann bei 108° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, schwerer in Benzol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Durch Erwärmen von Äthylendibenzolsulfamid mit Benzylchlorid, Alkohol und Natronlauge auf dem Wasserbade wurde *Dibenzyläthylendibenzolsulfamid* $C_2H_4[N(C_7H_7)(SO_2.C_6H_5)]_2$ dargestellt. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäure, worin es schwer löslich ist, bildet es dünne verfilzte, weiße Nadeln, die bei 220° schmelzen, sich nicht in Wasser, Äther und Alkohol, leicht aber in Chloroform und Benzol lösen. Bei mehrstündigem Erhitzen des Sulfamids mit konzentrierter Salzsäure auf 170 bis 180° im geschlossenen Rohr entsteht daraus *chlorwasserstoffsaures Dibenzyläthylendiamin* $C_2H_4[NH_2(C_7H_7)Cl]_2$, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol ein weißes, bei 270° noch nicht schmelzendes Pulver. Bei wiederholter Darstellung wurde statt der Dibenzylverbindung das *Monobenzyläthylendiamin* $H_2N.C_2H_4.NH(C_7H_7)$ erhalten. Diese Base ist eine farblose, an der Luft bald gelb werdende Flüssigkeit von schwachem Geruch. Sie siedet unter 20 mm Druck bei 162 bis 165° und löst sich in Wasser, Alkohol und Äther. Das *Hydrochlorid* derselben $C_2H_4(NH_3Cl)NH_2(C_7H_7)Cl$ kristallisiert aus Alkohol in großen, dünnen Blättern vom Schmelzp. 253°. Das *Golddoppelsalz* $C_9H_{16}N_2Cl_2$, $2\,AuCl_3$ kristallisiert aus heißem Wasser in feinen Nadeln und zersetzt sich oberhalb 230°. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* $C_9H_{16}N_2Cl_2$, $2\,HgCl_2$ fällt beim Vermischen konzentrierter Lösungen seiner Bestandteile als voluminöser, weißer Niederschlag, der aus Alkohol oder heißem Wasser in glänzenden Blättchen kristallisiert, die nach vorangegangener Schwärzung unscharf bei 263° schmelzen. Das *Pikrat* $C_9H_{14}N_2$, $2\,C_6H_3N_3O_7$ fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen seiner Bestandteile in glänzenden hellgelben Blättchen; aus verdünntem Alkohol kristallisiert es in feinen Nadeln; es schmilzt unter Zersetzung bei 222°.

O. H.

Curtis C. Howard und W. Marckwald. Über das Bistrimethylendiimin[1]). — Das *Bistrimethylendi-p-toluolsulfimid*



wurde von W. Esch[2]) bei der Behandlung von p-Toluolsulfamid mit Trimethylenbromid und Alkali nur als Nebenprodukt gewonnen. Um größere Mengen davon zu erhalten, wurde aus Trimethylendiamin mit p-Toluolsulfochlorid und Alkali das *Di-p-toluolsulfotrimethylendiamid* $C_3H_6[NH.SO_2.C_6H_4.CH_3]_2$ dargestellt. Diese Verbindung schmilzt bei 148° und löst sich in der Wärme leicht in Alkohol und Benzol. Sie wurde mit 2 Mol. Natriumhydroxyd in siedendem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Trimethylenbromid etwa fünf Stunden lang bis zu neutraler Reaktion gekocht. Man erhält so das Bistrimethylendi-p-toluolsulfimid in wenig befriedigender Ausbeute, vermengt mit schmierigen Nebenprodukten, wovon es durch Auswaschen mit Aceton und Umkristallisieren des Rückstandes aus siedender Essigsäure befreit wird. Durch Erhitzen des Sulfimids mit 25proz. Salzsäure auf 180° wurde das *Bistrimethylendiimin* $HN<^{C_3H_6}_{C_3H_6}>NH$ daraus abgespalten. Es ist farblos, ziemlich dickflüssig, von schwach ammoniakalischem Geruch, raucht an der Luft, siedet bei 186 bis 188° und erstarrt in Eis zu einer weißen Kristallmasse, die bei 14 bis 15° schmilzt. Das *Platindoppelsalz* $C_6H_{16}N_2Cl_2$, $PtCl_4$ löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und schmilzt unter Zersetzung bei 259°. Das *Goldsalz* $C_6H_{16}N_2Cl_2$, $2AuCl_3$ löst sich sehr schwer in Wasser und zersetzt sich bei 216°. Das *Pikrat* $C_6H_{14}N_2$, $2C_6H_3N_3O_7$ fällt in langen, feinen, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln aus, welche unter Zersetzung bei 226° schmelzen. Das *Bistrimethylendibenzoylimid* $C_6H_5.CO.N:(C_3H_6)_2:N.CO.C_6H_5$ bildet weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 184°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. *Äthylendi-p-toluolsulfamid* $C_2H_4(HN.SO_2.C_6H_4.CH_3)_2$ stellte Esch einerseits durch Behandlung von p-Toluolsulfochlorid mit Äthylendiamin und Alkali dar; andererseits bereitete er es auch durch Erhitzen von p-Toluolsulfamid mit Alkali und Äthylenbromid in alkoholischer Lösung auf 100°. Nach dem ersten Verfahren wird die Verbindung sofort rein erhalten, bei dem zweiten muß sie noch von unverändertem Sulf-

[1]) Ber. 32, 2038—2042. — [2]) JB. f. 1898, S. 1611; Marckwald u. D. H., Ber. 31, 3264.

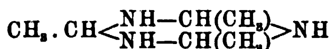
amid und als Nebenprodukt gebildetem Piperazid getrennt werden. Das Äthylendi-p-toluolsulfamid wird aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt dann bei 159,5 bis 160,5°, löst sich in Alkohol, Benzol, Essigsäure schwer bei gewöhnlicher und leicht bei höherer Temperatur. Wenn es in alkoholischer Lösung mit Ätzkali und Trimethylenbromid fünf Stunden lang am Rückflußkühler gekocht wird, so entsteht außer schmierigen Nebenprodukten das *Trimethylenäthylendi-p-toluolsulfimid*



$$C_7H_7 . SO_2 . N<{C_3H_6 \atop C_2H_4}>N . SO_2 . C_7H_7.$$

Nach geeigneter Reinigung und dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol schmilzt diese Verbindung bei 150 bis 151°; in Alkohol, Benzol, Essigsäure ist sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Sowohl durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, als auch mit Chlorschwefelsäure kann man aus dem Sulfimid das *Trimethylenäthylendiimin* $HN<{C_3H_6 \atop C_2H_4}>NH$ abspalten. Der von Bleier[1]) gegebenen Beschreibung dieser Base fügen die Verfasser hinzu, daß sie eine Bräunung derselben an der Luft nicht beobachtet haben, daß der Schmelzpunkt bei 42° und der Siedepunkt unter 764 mm Druck bei 167° liegt. Die Versuche von Esch, aus p-Toluolsulfamid mittels Propylenbromid und Alkali das Dimethylpiperazin darzustellen, führten nicht zu dem beabsichtigten Resultat. *O. H.*

Marcel Delépine. Konstitution und chemische Eigenschaften des Äthylidenimins[2]). — In einer früheren Mitteilung[3]) hat Verfasser die Ansicht ausgesprochen, daß das Ammoniakaldehydat (Aldehydammoniak) mit der Formel $3C_2H_5N, 3H_2O$ das Hydrat des *Äthylidenimins*

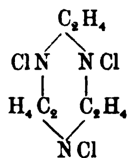


$$CH_3 . CH<{NH-CH(CH_3) \atop NH-CH(CH_3)}>NH$$

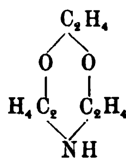
sei. Zum Beweise dieser Ansicht führt Verfasser folgende Gründe an: 1. Das Aldehydammoniak verhält sich wie ein Hydrat von sehr schwacher Dissoziationsspannung; im leeren Raume über Schwefelsäure geht es bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserverlust in Äthylidenimin über. Mit Silbernitratlösung gibt das Aldehydammoniak nach Liebig[4]) einen kristallinischen Nieder-

[1]) Siehe vorstehendes Referat. — [2]) Compt. rend. 128, 105—108; Bull. soc. chim. [3] 21, 58—65. — [3]) JB. f. 1897, S. 1389. — [4]) Ann. Chem. 14, 146; vergl. JB. f. 1877, S. 431 ff.; f. 1878, S. 436; f. 1884, S. 1027.

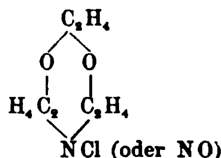
schlag, jetzt $3 C_2H_5N + 1{,}5 AgNO_3$ zu formulieren, der das Wasser des Aldehydats nicht mehr enthält. Verfasser hat dieses Salz durch Verdunstenlassen seiner ammoniakalischen Lösung im Dunkeln in farblosen und fast geruchlosen, harten, glänzenden Kristallen erhalten. Es löst sich sehr wenig in Wasser und Alkohol, leicht in Ammoniakwasser und verdünnter Salpetersäure und wird durch Neutralisieren der beiden letztgenannten Lösungen wieder ausgefällt. Es gleicht der Silbernitratverbindung des Hexamethylenamins. 2. Daß *ein* Äthyliden mit zwei Stickstoffatomen verbunden ist, folgt aus der Bildung von *Dibenzoyläthylidendiamin* [1]) $CH_3.CH(.NH.CO.C_6H_5)_2$ bei der Reaktion von Benzoylchlorid auf Aldehydammoniak. Diese Verbindung kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 204°. 3. Das Ammoniakaldehydat verhält sich wie ein sekundäres Amin. Curtius und Jay [2]) erhielten aus Aldehydammoniak und salpetriger Säure das *Nitrosoparaldimin* $C_6H_{12}O_2N.NO$. Verfasser bekam durch Behandlung des Aldehydats mit unterchlorigsaurem Natrium das *Chlorparaldimin* $C_6H_{12}O_2NCl$ als ein unbeständiges, stechend riechendes Öl. Läßt man das Hypochlorit in Gegenwart von Essigsäure einwirken, so erhält man *Trichloräthylidenimin* oder *1, 3, 5-Trichloro-2, 4, 6-trimethylhexahydrotriazin* $(C_2H_4:NCl)_3$ in nadelförmigen Kristallen, welche sich in Äther lösen, in trockenem Zustande aber alsbald verpuffen und deshalb nur unvollständig analysiert werden konnten. Folgende Konstitutionsformeln zeigen den Zusammenhang der erwähnten Verbindungen mit dem Triäthylidentriimin.



Trichlorid



Paraldimin



Chlor- oder Nitrosoparaldimin

4. Das Äthylidenimin hat eine Formel mit sechsgliedrigem Ring; denn es gibt in alkoholischer Lösung bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in theoretischer Menge *Thialdin* $(C_2H_4)_3S_2(NH)$. Wenn das Äthylidenimin ohne Lösungsmittel oder in Chloroformlösung mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so entsteht neben Thialdin ein *Zwischenprodukt* zwischen diesem und dem Äthylidenimin, nach der Analyse wahrscheinlich $(C_2H_4)_3S(NH)_2$. Es ist ein

---

[1]) Limpricht, JB. f. 1856, S. 466. — [2]) JB. f. 1890, S. 1096.

farbloses, nach Acetamid riechendes, unter 25 mm Druck bei 110° siedendes Öl. Mit 2 Mol. Wasser bildet es ein aus Äther kristallisierendes, bei 70° schmelzendes Hydrat. Durch alkoholischen Schwefelwasserstoff werden Öl oder Hydrat in Thialdin übergeführt. — Während sonach die meisten Umsetzungen des Äthylidenimins sich an dem trimeren Molekül vollziehen, kann es sich bei anderen Reaktionen doch auch entpolymerisieren. Dieser Fall tritt ein, wenn man das Aldehydat oder sein Anhydrid verdampft, oder wenn man es in wässeriger Lösung stehen läßt, oder bei der Bildung des Carbothialdins [1]. *O. H.*

M. Delépine. Amine und Amide, welche sich von Aldehyden ableiten. Fortsetzung. 3. Kapitel. Ammoniakaldehydat [2]. — Aus dieser Abhandlung über dieselben Verbindungen, mit denen sich das vorstehende Referat beschäftigt, seien noch die folgenden physikalisch-chemischen Daten entnommen. Das *Äthylidenimin* ist im Dampfzustande bei 261° vollständig in einfache Moleküle C_2H_4NH dissoziiert. Für ein einfaches Molekül beträgt die Verbrennungswärme 347,13 Cal. bei konstantem Volumen und die Bildungswärme aus den Elementen + 13,5 Cal. Das Aldehydammoniak hat in frisch bereiteter, wässeriger Lösung ein Molekulargewicht von etwa $2{,}7 \times C_2H_7NO$, das aber mit der Zeit erheblich herabgeht. Im Dampfzustande bei 182° ist die Verbindung gänzlich in Wasser und monomolekulares Äthylidenimin zerlegt. Die Verbrennungswärme für das Molekül C_2H_7NO beträgt 346,54 Cal. bei konstantem Volumen und die Bildungswärme aus den Elementen für den festen Zustand + 83,1 Cal. Die Hydratisierungswärme des Äthylidenimins ist gering. *O. H.*

G. Grassi und A. Motta. Über die Konstitutionsformel des Hexamethylentetramins [3]. — Die Verfasser geben zunächst einen Überblick über die Geschichte des Hexamethylentetramins und die verschiedenen Versuche, die Konstitution dieser Verbindung durch eine Formel auszudrücken [4]. Durch sorgfältig ausgeführte Untersuchungen kamen die Verfasser zu dem Resultate, daß bei der Reduktion des Hexamethylentetramins in essigsaurer oder salzsaurer Lösung mit Zinkpulver weder *Monomethylamin* allein entsteht, wie Trillat [5] annimmt, noch *Trimethylamin* allein

---

[1]) Vergl. Delépine, JB. f. 1896, S. 854, 877. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 16, 103—115; I. Teil JB. f. 1898, S. 1230; Ann. chim. phys. [7] 15, 469. — [3]) Gazz. chim. ital. 29, I, 33—48. — [4]) Vergl. besonders JB. f. 1895, S. 1387—1401; ferner JB. f. 1898, S. 1407 u. die daselbst angeführte Literatur. — [5]) JB. f. 1893, S. 931; f. 1895, S. 1377.

nach Delépine[1]), sondern beide zusammen. Dimethylamin ist unter den Reaktionsprodukten nicht vorhanden; auch entwickelt sich während der Reaktion kein Kohlendioxyd. Das Fehlen dieser beiden Verbindungen beweist, daß die Reduktion des Hexamethylentetramins durch den nascenten Wasserstoff bewirkt wird und nicht nach der Reaktion von Plöchl[2]) erfolgt, wie es Cambier und Brochet[3]) annehmen. Doch halten die Verfasser, wie die beiden zuletzt genannten Autoren, die Formel von Lösekann[4]) $N\equiv(CH_2-N=CH_2)_3$ für den wahrscheinlichsten Ausdruck der Konstitution des Hexamethylentetramins. *O. H.*

M. Hoehnel. Über einige Halogenderivate des Hexamethylentetramins, des Urotropins[5]). — Beim langsamen Verdunsten einer wässerigen Lösung von *Hexamethylentetramin* legen sich, wie Verfasser beobachtete, die Kriställchen zu hohlen, sechsseitigen Pyramiden zusammen, welche mit den bekannten „Mühltrichtern" des Kochsalzes zu vergleichen sind. Verfasser stellte eine Anzahl Halogenadditionsprodukte der Base dar. Eine dem Dibromid von Legler[6]) entsprechende Chlorverbindung konnte nicht erhalten werden. Das *Hexamethylenamintetrabromid* $C_6H_{12}N_4Br_4$ wurde durch Vereinigung des Amins mit Brom in Chloroformlösung dargestellt; es scheidet sich in orangeroten Kristallnadeln ab, welche beim Aufbewahren Brom abdunsten und in das beständigere Dibromid übergehen[7]). — *Hexamethylenaminbromäthyldibromid* $C_6H_{12}N_4.C_2H_5Br.Br_2$ entsteht beim Vermischen einer wässerigen Auflösung von Hexamethylenaminäthylbromid (Bromalin) mit Bromwasser als gelber, undeutlich kristallinischer, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslicher Niederschlag. Mit überschüssigem Brom bildet sich ein sehr unbeständiges rotbraunes *Tetrabromid*. Das *Hexamethylenamindijodid* $C_6H_{12}N_4J_2$, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen seiner Bestandteile bereitet, kristallisiert aus kochendem Alkohol in blutsteinfarbigen rhombischen Nadeln, welche in Wasser und Äther unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Das *Tetrajodid* $C_6H_{12}N_4J_4$ ist ein orangerotes, aus mikroskopischen gelben Säulen bestehendes Pulver, das an der Luft schwach Jod abdunstet, sich wenig in Alkohol, gar nicht in Wasser und Äther auflöst. Die beiden Jodverbindungen sind schon von Horton[8]) untersucht worden. *Hexamethylenaminjod-*

---

[1]) JB. f. 1895, S. 1394. — [2]) JB. f. 1888, S. 1514. — [3]) JB. f. 1895, S. 1376, 1397 f. — [4]) JB. f. 1890, S. 1277. — [5]) Arch. Pharm. 237, 692—698. — [6]) JB. f. 1885, S. 1164. — [7]) Vergl. Horton, JB. f. 1888, S. 1000. — [8]) JB. f. 1888, S. 1000.

methyldijodid $C_6H_{12}N_4 . CH_3J . J_2$ wurde einerseits aus der wässerigen Lösung der Methyljodidverbindung[1]) durch alkoholische Jodlösung in Form von blutroten Nadeln gefällt, andererseits durch Erhitzen des Dijodids mit Alkohol und Methyljodid auf 100° bereitet. In letzterem Falle kristallisiert die Verbindung in dicken, langen Nadeln, welche im durchfallenden Lichte granatrot, im auffallenden permanganatähnlich gefärbt sind, sich wenig in Alkohol, gar nicht in Wasser und Äther lösen. *Hexamethylenamindijodidhydrojodid* $C_6H_{12}N_4J_2 . HJ$, aus jodwasserstoffsaurer Lösung der Base mit alkoholischer Jodlösung, bildet schwarze, irisierende Blättchen, die unter dem Mikroskope als quadratische Tafeln erscheinen. Die *Bromwasserstoffverbindung* $C_6H_{12}N_4J_2 . HBr$ besteht aus rotbraunen Blättchen. Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösungen von Hexamethylenamindijodid und Quecksilberjodid fällt die *Quecksilberjodidverbindung* $C_6H_{12}N_4J_2 + 2HgJ_2$ in goldgelben Blättchen aus; das analog dargestellte *Hexamethylenamindijodid-Quecksilberchlorid* $C_6H_{12}N_4J_2 + 2HgCl_2$ ist ein schwefelgelbes kristallinisches Pulver, in Alkohol, Äther und Wasser unlöslich. *Hexamethylenaminchlorojodid* $C_6H_{12}N_4 . JCl$ fällt beim Vermischen seiner in Chloroform gelösten Bestandteile als weißes, in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlösliches Pulver aus. Wenn konzentrierte, wässerige Lösungen äquivalenter Mengen von Hexamethylenamin und Chloralhydrat zusammengebracht werden, so scheidet sich *Hexamethylenaminchloral*[2]) $C_6H_{12}N_4 + CCl_3 . CHO + 2H_2O$ als weißes, luftbeständiges kristallinisches Pulver ab. Aus einer Mischung von Äther und Chloroform kristallisiert die Verbindung in glänzenden Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther lösen. Wird eine Chloroformlösung der Base mit einer ätherischen Bromalhydratlösung vermengt, so scheidet sich *Hexamethylenaminbromal* $C_6H_{12}N_4 + CBr_3 . CHO + 2H_2O$ in kleinen, farb- und geruchlosen Nadeln aus, welche sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bromoformabspaltung zersetzen. *O. H.*

G. F. Henning in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Nitrokörpers aus Hexamethylentetramin. [D. R.-P. Nr. 104280][3]). — Trockenes salpetersaures Hexamethylentetramin wird in auf — 5° abgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 eingetragen. Der erhaltene *Nitrokörper* $C_3H_6N_6O_6$ soll als Ausgangsmaterial für medizinische Präparate Verwendung finden. *Sd.*

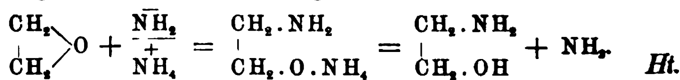
---

[1]) Wohl, JB. f. 1886, S. 705. — [2]) Vergl. D. R.-P. Nr. 87933 der Höchster Farbwerke; JB. f. 1897, S. 1549. — [3]) Patentbl. 20, 626.

Amidoderivate von Alkoholen, Säuren, Aldehyden und Ketonen.

F. Chancel. Bemerkungen über die Darstellung von Oxyäthylaminen [1]. — Wässeriges Ammoniak reagiert schon in der Kälte mit Glycolchlorhydrin. Nach einem Monat hatte sich ungefähr ein Drittel des zur Reaktion nötigen Ammoniaks verbunden. Beim Erhitzen der Komponenten erhielt Verfasser, entgegen den Angaben von Würtz, ein Gemisch von Chlorammonium und *Trioxyäthylaminhydrochlorid.* Das *Chloraurat* der Base kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in goldgelben Blättchen vom Schmelzp. 68°, welche wenig löslich in kaltem Wasser sind. Die *Chloroplatinate* des *Mono-* und *Dioxyäthylamins* kristallisieren auch mit 1 Mol. Wasser. *Monooxyäthylaminoxalat* ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. *Ht.*

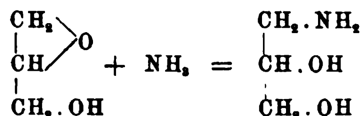
Ludwig Knorr. Über den Einfluß des Wassers auf die Addition des Äthylenoxyds an Ammoniak und Amine [2]. — Verfasser hat die Beobachtung gemacht, daß sich Acetalamin nur bei Gegenwart von Wasser mit Äthylenoxyd additionell verbindet Diese Beobachtung veranlaßte ihn, den Einfluß des Wassers auf die Addition an Basen an einer Reihe weiterer Beispiele zu prüfen. Es wurde in der Tat festgestellt, daß trockenes Ammoniak und trockene Amine, wie Äthylamin, Diisobutylamin und Diamylamin, gar nicht oder äußerst träge auf Äthylenoxyd einwirken, während sie in Lösungen mit explosionsartiger Heftigkeit reagieren. Dies ist auch mit dem Methylacetalamin der Fall welches sich mit Äthylenoxyd bei Anwesenheit von Wasser zu Oxyäthylacetalmethylamin verbindet, das bei der Destillation unter Alkoholabspaltung in eine Base $C_7H_{15}NO_2$ übergeht und vermutlich *1-Methyl-3-äthoxymorpholin* ist. Es muß angenommen werden, daß das Wasser durch seine dissoziierende Kraft die Addition der Basen vermittelt. Man wird zu der Annahme gedrängt, daß z. B. in Ammoniaklösungen nicht nur positive $\overset{+}{N}H_4$- und negative $\overset{-}{O}H$-Ionen, sondern auch negative Ionen $\overset{-}{N}H_2$ oder $\overset{-}{N}H_3.OH$, wenn auch in untergeordnetem Maße, vorkommen. Für die Bildung des Äthanolamins ergibt sich dann die Formel



$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix}\overset{-}{N}H_2\\ \overset{+}{N}H_4\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CH_2.O.NH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.NH_2\\|\\CH_2.OH\end{matrix} + NH_3.$$ *Ht.*

[1]) Compt. rend. 128, 313—314. — [2]) Ber. 32, 729—732; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1410.

Ludwig Knorr und Eduard Knorr. Über die Synthese von Propanoldiaminen durch Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf das Glycid [1]. — Die Propanoldiamine (Aminoglycole) sind als relativ schwer zugängliche Substanzen bisher noch nicht eingehend untersucht worden. Am leichtesten kommt man zu den tertiären Basen, den Glycolinen, welche von Roth [2]) durch Einwirkung sekundärer Amine auf Monochlorhydrin gewonnen wurden. Das von Chiari [3]) aus Allylamin dargestellte 1-Aminopropandiol ist kein reines Produkt gewesen. In bequemer Weise lassen sich diese Verbindungen gewinnen durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Glycid:



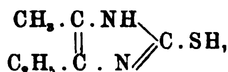
Durch Destillation der Lösungen werden die Basen in analysenreinem Zustande erhalten. Sie stellen sämtlich die 1-Aminoverbindungen vor. — *1-Aminopropandiol*, $NH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$, aus Glycid und Ammoniak, ist ein zähflüssiges Öl von schwach basischem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Es siedet (bei 739 mm Druck) nicht ganz unzersetzt bei 264 bis 265°. Die Salze zeigen geringe Neigung zur Kristallisation. Zur Identifizierung eignet sich am besten das *Pikrolonat*, welches sich in konzentrisch gruppierten Prismen ausscheidet und bei 219 bis 220° schmilzt. *1-Methylaminopropandiol*, $CH_3 . NH . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$, aus Glycid und Methylamin, kann von den Nebenprodukten durch Destillation getrennt werden. Die Hauptfraktion siedet (748 mm Druck) zwischen 239 bis 241°. Die Base ist ein schwerflüssiges Öl. Das schwer lösliche *Pikrolonat* schmilzt bei 212°. — *1-Dimethylaminopropandiol*, $(CH_3)_2N . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$, welches bei Anwendung von Dimethylamin entsteht, ist identisch mit der von Roth [4]) aus Monochlorhydrin und Dimethylamin gewonnenen Base, was durch die Identität der Jodmethylate und Pikrolonate bewiesen wurde. Der Siedepunkt liegt bei 220°. — *1-Äthylaminopropandiol*, $C_2H_5 . NH . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$, Siedep. 244 bis 247°, scheint mit dem Äthylamino-β-propylenglycol von Chiari [5]) identisch zu sein, während das *1-Diäthylaminopropandiol*, $(C_2H_5)_2N . CH_2 . CH(OH) . CH_2(OH)$

---

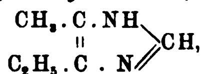
[1]) Ber. 32, 750—757. — [2]) JB. f. 1882, S. 1099. — [3]) Monatsh. Chem. 19, 576; JB. f. 1898, S. 1413. — [4]) JB. f. 1882, S. 1099. — [5]) Monatsh. Chem. 19, 579; JB. f. 1898, S. 1413.

(Siedep. 233 bis 235°) mit dem Diäthylpropylglycolin von Roth identifiziert wurde. Die Basen lösen sich in Wasser und Alkohol, dagegen schwer in Äther und anderen organischen Solventien. *Ht.*

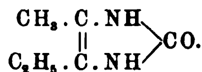
Ernst Jänecke. Über Amidodiäthylketon und Amidodiäthylcarbinol[1]). — Uie Untersuchung schließt sich den Arbeiten von Gabriel und seinen Schülern über Amidoketone an. *Amidodiäthylketon*, $CH_3.CH(NH_2).CO.C_2H_5$. Das Hydrochlorid dieses Ketons wird gewonnen aus Isonitrosodiäthylketon durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure. Es scheidet sich in nadelförmigen Kristallen aus, die sehr hygroskopisch sind und bei 128° schmelzen. Die Versuche, das freie Amidoketon mit Hilfe von festem Kaliumcarbonat darzustellen, scheiterten, indem sich sofort ein stark nach Pyrazin riechendes Öl abschied. Von Salzen wurden weiter bereitet das *Pikrat*, $C_5H_{11}NO.C_6H_2(NO_3)_3OH$, und das *Chloroplatinat*, $(C_5H_{11}NO)_2, H_2PtCl_6$. Mit Rhodankalium setzt sich das Hydrochlorid zu *Äthylmethylimidazolyl-μ-mercaptan*,



um, welches in seideglänzenden Nadeln kristallisiert und vielleicht mit der von Gabriel und Posner[2]) aus Amidopropylmethylketon und Rhodankalium erhaltenen Verbindung identisch ist. Sein Oxydationsprodukt, *Äthylmethylimidazol*,



ist jedenfalls mit dem aus Amidopropylmethylketon gewonnenen identisch. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Amidodiäthylketonhydrochlorid und cyansaurem Kalium in wässeriger Lösung entsteht *Äthylmethylimidazolon*[3]),

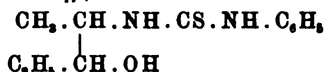


Durch Reduktion des Methyläthylglyoxims versuchte Verfasser zu einem Diamin zu gelangen. Es bildete sich aber neben Ammoniak ein Hydrochlorid, $C_5H_{11}NO.HCl$, welches bei 118° schmolz und wahrscheinlich ein Gemisch von den Hydrochloriden des Amidodiäthyl- und des Amidopropylmethylketons ist. — *Amidodiäthylcarbinol*, $CH_3.CH(NH_2).CH(OH).C_2H_5$, entsteht bei der Reduktion des entsprechenden Ketons. Es ist ein dickflüssiges,

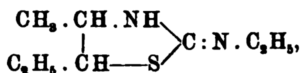
---

[1]) Ber. 32, 1095—1103. — [2]) JB. f. 1894, S. 1195. — [3]) Gabriel und Posner, JB. f. 1894, S. 1195.

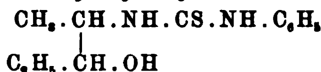
zwischen 169 und 173° siedendes Öl von stark alkalischer Reaktion. *Chloroplatinat*, $(C_5H_{13}NO)_2, H_2PtCl_6$. Das Carbinol kann auch direkt aus dem Isonitrosodiäthylketon mit Natriumamalgam erhalten werden. Folgende Derivate desselben werden beschrieben. *Oxyamylphenylthioharnstoff*,



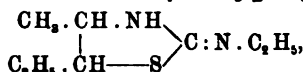
aus dem Amin und Phenylsenföl, schmilzt bei 96° und verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in *μ-Phenylpentylen-ψ-thioharnstoff*,



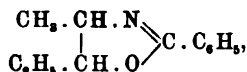
der aus Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 120° anschießt. Entsprechend wurden *Oxyamyläthylthioharnstoff*,



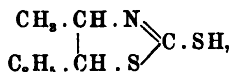
vom Schmelzp. 104 bis 105° und *μ-Äthylpentylen-ψ-thioharnstoff*,



ein Öl, welches als Pikrat, $C_9H_{16}N_2S, C_6H_3N_3O_7$, analysiert wurde, erhalten. Wird das Amidocarbinol mit Bromwasserstoff behandelt, so bildet sich das *Hydrobromid* des *2,3-Aminobrompentans*, $C_2H_5 . CHBr . CH(NH_2) . CH_3, HBr$, Blättchen, welche bei 139° schmelzen. Mit Benzoylchlorid liefert dasselbe *μ-Phenyl-α-äthyl-β-methyl-oxazolin*,



ein nach Mohrrüben riechendes Öl, dessen *Pikrat* bei 138° schmilzt, und welches mit Schwefelkohlenstoff *μ-Mercapto-α-äthyl-β-methyl-thiazolin*,



Kristalle vom Schmelzp. 70°, liefert. *Ht.*

Emil Fischer. Über die Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten[1]. — Während durch hydrolytische Spaltung von Proteïnstoffen in der Regel optisch-aktive Amidosäuren entstehen, sind die künstlichen Produkte zunächst racemisch. Die Spaltung derselben ist bisher nur in

[1]) Ber. 32, 2451—2471.

wenigen Fällen möglich gewesen, was zum Teil darauf beruht, daß sie nur geringe Verwandtschaft zu Basen und Säuren besitzen, weshalb die Kombination mit den Alkaloiden oder mit aktiven Säuren außerordentlich erschwert ist. Zu der racemischen Spaltung eignen sich aber, wie Verfasser fand, die *Benzoylderivate* der Amidosäuren sehr gut. Sie sind stärkere Säuren als die Amidoverbindungen selbst und bilden infolgedessen mit den Alkaloiden beständige Salze. Sie sind in Wasser schwerer löslich und besitzen ein größeres Kristallisationsvermögen und können endlich in die ursprünglichen Amidokörper leicht zurückverwandelt werden. Als aktive Basen haben sich auch hier Strychnin und Brucin besonders bewährt. Die Benzoylderivate werden am leichtesten gewonnen, wenn man in wässeriger Lösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat mit einem erheblichen Überschuß von Benzoylchlorid operiert. — Aus *r-Benzoylalanin* (Schmelzp. 162 bis 163°) wurde durch zweimaliges Umkristallisieren des Brucinsalzes aus Wasser eine aktive Form, das *l-Benzoylalanin*, gewonnen. Es schmilzt bei 147 bis 148°, löst sich bei 20° in 85 Tln. Wasser. In wässeriger Lösung ist $[\alpha]_D^{20^\circ} = -3{,}3^\circ$, in wässerig-alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = -37{,}3^\circ$. Dieses Benzoylalanin ist der Hippursäure recht ähnlich. Durch Hydrolyse mit Salzsäure liefert es *l-Alanin* als salzsaures Salz, $C_3H_7NO_2, HCl$, welches in Wasser leicht löslich ist und die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20^\circ} = -9{,}68^\circ$ besitzt. Die durch Bleihydroxyd freigemachte Base bildet Stäbchen oder dünne Prismen, welche wasserfrei sind, und zersetzt sich gegen 297°. Das l-Alanin ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und zeigt ein sehr geringes Drehungsvermögen. — Das aus der Mutterlauge des schwerer löslichen Brucinsalzes gewonnene *d-Benzoylalanin* schmilzt genau wie die l-Verbindung und zeigt in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20^\circ} = +37{,}13^\circ$. Das freie *d-Alanin* ist dem l-Alanin ganz gleich. Die spezifische Drehung des Hydrochlorids ist $[\alpha]_D^{20^\circ} = +9{,}55^\circ$. Die Spaltung des r-Alanins mit Schimmelpilzen erwies sich als eine sehr unvollständige. Die *r-Benzoylasparaginsäure* kristallisiert in glänzenden Platten, die 1 Mol. H_2O enthalten. Das trockene Produkt schmilzt bei 161 bis 162° und löst sich in 3 bis 4 Tln. heißem Wasser. Die wasserhaltige Verbindung ist in kaltem Wasser weit schwerer löslich als die wasserfreie. Dieselbe läßt sich mit Brucin leicht zerlegen und liefert die beiden Komponenten in reinem Zustande. Sie bildet nämlich mit der Base ein neutrales und ein saures Salz, von welchem das eine bei der l-Verbindung und das andere

bei der d-Verbindung schwerer löslich ist. Die *l-Benzoylasparaginsäure*, welche auch durch direkte Benzoylierung der Asparaginsäure dargestellt wurde, schmilzt bei 180 bis 181° und besitzt das Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20^0} = + 37,4^0$. Die Eigenschaften der aus dieser Verbindung gewonnenen *l-Asparaginsäure* stimmen mit den Angaben von Pasteur[1]) überein. Für die *d-Benzoylasparaginsäure* wurde in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20^0} = - 37,6^0$ gefunden. Die daraus erhaltene *d-Asparaginsäure* ist zweifellos identisch mit der von Piutti aus dem rechtsdrehenden Asparagin gewonnenen. Für $[\alpha]_D^{20^0}$ wurde in salzsaurer Lösung der Wert — 25,5° gefunden, während er bei der l-Säure + 25,7 und + 26,47° betrug. — Die durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigte *r-Benzoylglutaminsäure* kristallisiert in langen, schmalen Blättchen mit 1 Mol. H_2O und schmilzt getrocknet bei 152 bis 154°. Zur Spaltung eignet sich hier das Strychninsalz. *Benzoyl-l-glutaminsäure* schmilzt bei 128 bis 130°. In alkalischer Lösung ist $[\alpha]_D^{20^0} = - 18,7^0$. Die aus derselben erhaltene *l-Glutaminsäure* schmolz gleichzeitig mit einem aus Caseïn gewonnenen Glutaminsäurepräparat bei 208°. In äquimolekularer salzsaurer Lösung wurde $[\alpha]_D^{20^0} = - 30,05^0$ gefunden. Schulze und Boßhard[2]) geben für die d-Säure 31,1° an. Bei der *d-Benzoylglutaminsäure* wurde $[\alpha]_D^{20^0} = + 17,18^0$ gefunden und bei der durch Spaltung derselben resultierenden *d-Glutaminsäure* (mit 1 Mol. HCl) = + 30,85°. — Die Versuche, Hippursäure in optisch-aktive Komponenten zu spalten, waren, im Einklange mit den geltenden theoretischen Anschauungen, erfolglos. Über die Spaltung des *Benzoyltyrosins* (Schmelzp. 163 bis 164°) wird Verfasser später berichten. *Ht.*

V. Auger. Neue Methode zur Darstellung des Glycocolls[3]). — Eine mit Kaliumcarbonat gesättigte wässerige Lösung von Monochloressigsäure (95 g in 100 g H_2O) wird mit Hexamethylenaminlösung ($^1/_{10}$ Mol.) versetzt und der Verdampfungsrückstand mit Alkohol und Salzsäure behandelt, wobei das Hydrochlorid des Äthylglycocollats entsteht: $(CH_2)_6N_4 + ClC_2H_2O_2K + 13C_2H_5.OH + 4HCl = 6CH_2(OC_2H_5)_2 + 3NH_4Cl + HCl, NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 + KCl + H_2O$. Das Formol wird abgegossen und die rückständige Masse mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Abdampfen das Hydrochlorid,

[1]) JB. f. 1851, S. 177. — [2]) JB. f. 1886, S. 1795. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 5—7.

welches gereinigt eine kristallinische Masse bildet. Durch Lösen des rohen Äthers in Wasser und Erwärmen mit Calciumcarbonat und Kupferoxyd wird das Kupferglycocollat gewonnen, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die Ausbeute beträgt 70 Proz. Der rohe Äther läßt sich auch direkt zur Gewinnung des Diazoessigesters anwenden. *Ht.*

Karl Spiro. Über Nachweis und Vorkommen des Glycocolls [1]). — Das zum Nachweise des *Glycocolls* angewendete Verfahren der Überführung in Hippursäure leidet an dem Nachteile, daß es oft nicht leicht ist, diese neben der bei der Benzoylierung entstehenden Benzoësäure nachzuweisen. Verfasser empfiehlt, zur Identifizierung der Hippursäure die von Erlenmeyer jun. studierte Kondensation derselben mit Benzaldehyd anzuwenden. Wird Hippursäure mit Essigsäureanhydrid, geschmolzenem essigsaurem Natrium und Benzaldehyd erwärmt, so entsteht zunächst *Benzoylamidozimtsäure* und aus dieser ein Lactimid. Letzteres kann durch vorsichtiges Kochen mit verdünnter Natronlauge in Benzoylamidozimtsäure übergeführt werden. Erhitzt man das Lactimid mit starker Natronlauge, so entsteht *Phenylbrenztraubensäure*, die durch Säurezusatz abgeschieden und mit Äther aufgenommen werden kann. Die ätherische Lösung färbt sich mit verdünntem Eisenchlorid tief dunkelgrün; mit Phenylhydrazin entsteht das *Hydrazon der Phenylbrenztraubensäure*, das bei 161° schmilzt. 5 mg Hippursäure ergeben noch deutliche Lactimidkristalle, auch war noch 0,01 g Hippursäure, in 10 ccm Blut gelöst, nachweisbar. Die Versuche, zur Kondensation mit Benzaldehyd das Glycocoll direkt zu verwenden, lieferten kein zufriedenstellendes Resultat. — Mit Hilfe der neuen Methode wurde versucht, Aufklärung über die Synthese der Hippursäure im tierischen Organismus zu erhalten. Hundenieren wurden mit Quarzsand zerrieben und dann unter starkem Druck gepreßt; es gelang aber nicht, das Enzym zu gewinnen, das die Bildung der Hippursäure aus Benzoësäure bewirkt. Dagegen wurde das Histozym gewonnen, das die Spaltung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycocoll bedingt. Es scheint im Organismus synthetische Fermente nicht zu geben, die Synthesen im Körper scheinen vielmehr Vorgänge zu sein, die von den Zellfunktionen des lebenden Gewebes abhängig sind. — Es wurden ferner Versuche angestellt über das Vorkommen von Glycocoll unter den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper des Blutes. Die Eiweißstoffe wurden im Papinschen Topfe mit

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 174—191.

Schwefelsäure bei 130° C und 4 Atm. Druck zersetzt. Es gelang, aus dem Fibrinogen, Fibrin, Globulin und Hämoglobulin das Lactamid der Benzoylamidozimtsäure zu erhalten und somit die Anwesenheit des Glycocolls in diesen Körpern festzustellen. Bei dem Caseïn war dies nicht möglich. — Die Heteroalbumose des Fibrins lieferte Lactamid; Glycocoll ist also als ein Spaltungsprodukt derselben anzusehen. Bei der Protalbumose ist dies nicht der Fall. *Smdt.*

O. Emmerling. Versuche zur Darstellung einer Diaminovaleriansäure [1]). — Verfasser versuchte, aus Allylessigsäure unter Vermittelung der Dibromvaleriansäure eine mit dem Ornithin isomere Diaminovaleriansäure darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Dibromvaleriansäure mit gesättigter Ammoniaklösung auf 100° erhitzt. Statt der Diaminosäure wurde eine Verbindung $C_5H_9NO_2$ erhalten, die sich als ein Anhydrid der Oxyaminovaleriansäure erwies und als *Oxypiperidon* anzusehen ist:



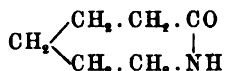
Das Oxypiperidon kristallisiert monosymmetrisch (gemessen von Hintze), schmilzt bei 145°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther und Benzol nicht löslich. Durch Baryumhydroxyd wird es zu dem Baryumsalz der *Aminooxyvaleriansäure*, $(C_5H_{10}NO_3)_2Ba$, aufgespalten. Die aus dem Salze freigemachte Säure geht sofort wieder in Oxypiperidon über. Auch bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Dibromvaleriansäure wurde Oxypiperidon erhalten. *Ht.*

S. Gabriel und Theodor A. Maaß. Über ε-Amidocapronsäure [2]). — Zur Darstellung der ε-Amidocapronsäure gingen die Verfasser vom δ-Phenoxybutylamin, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, aus, welches durch Reduktion des γ-Phenoxybutyronitrils gewonnen wird [3]). Zur Charakterisierung dieser flüssigen Base eignet sich das *Benzoylderivat*, welches bei 72° schmilzt. Die Umwandlung des Phenoxybutylamins in ε-Amidocapronsäure geschieht durch folgende Verbindungen:

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$	δ-Phenoxybutylamin,
$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$ . .	δ-Phenoxybutylphtalimid,
$Br.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$	δ-Brombutylphtalimid,
$(C_2H_5CO_2)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C_8H_4O_2$	Phtalimidobutylmalonester,
$HO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . . .	ε-Amidocapronsäure.

[1]) Ber. 32, 2682—2685. — [2]) Daselbst, S. 1266—1272. — [3]) Gabriel, JB. f. 1891, S. 847.

Das *Phenoxybutylphtalimid*, welches durch Erhitzen eines Gemisches aus Phtalsäureanhydrid und Phenoxybutylamin entsteht, kristallisiert in rhombischen Blättchen vom Schmelzp. 101°. Es destilliert gegen 400° unter teilweiser Zersetzung. Von rauchender Bromwasserstoffsäure wird es in *δ-Brombutylphtalimid*, $Br(CH_2)_4N:C_8H_4O_2$, verwandelt, eine aus Ligroin in schneeweißen Nadeln vom Schmelzp. 80,5° kristallisierende Verbindung. Der durch Umsetzung mit Natriummalonsäureester resultierende *Phtalimidobutylmalonester* (nicht analysiert) liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure die *ε-Amidocapronsäure*, $NH_2.(CH_2)_5.CO_2H$, in Form des *Hydrobromids*, $C_6H_{14}NO_2Br$. Die durch Silberoxyd freigemachte Säure bildet ein feines Kristallpulver, sintert von 190° an und schmilzt bei 202 bis 203°. Sie löst sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol, wenig in kochendem Holzgeist. Während die Überführung der γ-Amidobuttersäure und δ-Amidovaleriansäure in die zugehörigen Lactame ohne Schwierigkeit erfolgt, vollzieht sich die analoge Reaktion hier wenig glatt. Nach wiederholter Destillation bei 10 bis 15 mm Druck wurde ein coniinartig riechendes, erstarrendes Destillat erhalten. Die aus Ligroin umkristallisierte Substanz bildete kleine Blättchen, welche unscharf bei 65 bis 69° schmolzen. Daß das *Lactam*



vorliegt, ergibt sich aus der Zusammensetzung des *Goldsalzes*, $(C_6H_{11}NO)_2HAuCl_4$, dessen Schmelzp. bei 75 bis 76° liegt. Ein Versuch ergab, daß auch das *Pyrrolidonchloraurat* eine entsprechende abnorme Zusammensetzung, $(C_4H_7NO)_2, HAuCl_4$, besitzt. Durch physiologische Versuche von Sternberg wurde ermittelt, daß die ε-Amidocapronsäure nicht giftig ist, daß aber ihr Lactam als ein Nervengift anzusehen ist. Die Verhältnisse liegen also hier, wie bei der γ-Amidobuttersäure und der δ-Amidovaleriansäure. *Ht.*

A. Ellinger. Zur Konstitution des Lysins[1]. — Verfasser hat vor kurzem nachgewiesen, daß Ornithin bei Einwirkung von Fäulnisbakterien Tetramethylendiamin (Putrescin) liefert. Es ist ihm jetzt gelungen nachzuweisen, daß das *Lysin*, sowohl aus Pankreas, als aus Caseïn dargestellt, durch Fäulnis bei Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre reichlich in *Pentamethylendiamin* (*Cadaverin*) übergeht. Dieses wurde durch sein Benzoylderivat,

---

[1]) Ber. 32, 3542—3546.

$C_5H_{10}(NH.CO.C_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 129 bis 131°, sowie seine Platinchloridverbindung (Schmelzp. 221 bis 223°) identifiziert. Das Pentamethylendiamin steht also zum Lysin in demselben Verhältnis, wie das Tetramethylendiamin zum Ornithin, und das Lysin ist somit als eine Diamidocapronsäure mit den Amidogruppen in α, ε-Stellung anzusehen: $CH_2(NH_2).CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Ht.*

A. Kossel. Über die Darstellung und den Nachweis des Lysins [1]). — Die vom Verfasser vorgeschlagene, leicht zum Ziele führende Methode beruht auf der Darstellung des Lysinpikrats, welches nicht ganz leicht löslich ist. Liegt ein Gemisch der Zersetzungsprodukte von Eiweißkörpern vor, verfährt man, wie folgt. Man fällt den Basenanteil mit Phosphorwolframsäure und zerlegt den Niederschlag mit Baryt. Aus der vom Baryt abfiltrierten Flüssigkeit fällt man das Histidin und Arginin durch Silbersulfat und Baryt heraus [2]), befreit die Lösung von Spuren des Silbers und Baryts und dampft zur Sirupdicke ein. Zu dieser Masse fügt man eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure. Das ausgeschiedene Lysinpikrat wird aus siedendem Wasser umkristallisiert und dann durch Salzsäure in Lysinchlorid übergeführt. Zur Umkristallisation wird dieses in heißem Methylalkohol gelöst, zur Sirupskonsistenz verdunstet und der Rückstand mit wenig heißem absolutem Alhohol versetzt. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorid aus. *Ht.*

Robert Behrend. Über zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters [3]). — Der Schmelzpunkt des *β-Aminocrotonsäureesters* wird sehr verschieden angegeben. Den Angaben Duisbergs [4]), rund 20°, stehen die der übrigen Forscher, rund 35°, gegenüber. Tatsächlich sind die beiden Angaben richtig, der Ester kristallisiert in zwei verschiedenen, bei 20 und bei 33° schmelzenden Formen. Die letzteren werden nach der Methode von Conrad und Epstein [5]) unmittelbar erhalten. Werden aber die Kristalle geschmolzen, in ein Bad von 17 bis 18° gebracht und die Kristallisation durch Berührung des Gefäßes mit Eis eingeleitet, so zeigen die erhaltenen Kristalle einen Schmelzpunkt von 19,85 bis 20,15°. Durch Impfung mit Kristallen von 33° Schmelzp. bildet sich die höher schmelzende Modifikation (Schmelzp. 32,6°), welche den bei Zimmertemperatur stabileren Zustand darstellt. Die Umwandlung der beiden Formen ineinander läßt sich beliebig oft wiederholen. *Ht.*

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 586—587. — [2]) JB. f. 1898, S. 2626. — [3]) Ber. 32, 544—546. — [4]) JB. f. 1882, S. 844. — [5]) JB. f. 1887, S. 1719.

E. Knoevenagel. Über die zwei Formen des β-Aminocrotonsäureesters[1]. — Veranlaßt durch die oben referierte Abhandlung von Behrend teilt Verfasser mit, daß er ebenfalls die zwei Modifikationen des *β-Aminocrotonsäureesters* kennen gelernt und gefunden hat, daß die Isomerie nicht auf einer hier möglichen Desmotropie beruht, sondern rein physikalischer Natur ist. Bei Einwirkung von Ammoniak sowohl auf die durch geringe Mengen Piperidin ketisierte Form des Acetessigesters, als auch auf die durch Natriumalkoholat enolisierte Form dieser Verbindung wurde dieselbe, die niedriger schmelzende Modifikation erhalten. Die chemischen Reaktionen der beiden Formen sind durchaus dieselben. Die Schmelzpunkte fand Verfasser bei 23 bis 24° bezw. 34°, die spezifischen Gewichte bei 36° 1,0143 und 1,0144. Die Brechungsexponenten zeigen, daß die Modifikationen völlig identische geschmolzene Produkte liefern. Die niedriger schmelzenden Kristalle werden bei Berührung mit Kristallen der höher schmelzenden Verbindung in diese übergeführt. Die entgegengesetzte Umwandlung erfolgt nie in festem Zustande, sondern nur durch Verflüssigung. *Ht.*

Richard Anschütz und Julius Stiepel. Über die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester und Halborthooxalsäuremethylester. Die Diamidoester[2]. — I. *Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Dichloroxalsäuremethylester.* Ammoniak wirkt auf diesen Ester in ätherischer Lösung derart ein, daß zunächst Kristalle von dem sehr unbeständigen *Hydrochlorid des Diamidooxalesters*, $CO_2CH_3.C{\diagup OCH_3 \atop (NH_3Cl)_2}$, entstehen, welche unter Chlorammoniumabspaltung sich in den gleichfalls leicht zersetzlichen *salzsauren Imidooxalester*, $CO_2CH_3.C{\diagup OCH_3 \atop :NH_2Cl}$, umwandeln. Die beiden Ester liefern mit Methylalkohol Halborthooxalsäuremethylester und mit Äthylalkohol *Halborthodiäthyloxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3.C{\diagup OCH_3 \atop (OC_2H_5)_2}$. Der letztere siedet unter 12 mm Druck bei 89°. — Anilin gibt in der Kälte mit dem Dichloroxalester *Dianilidooxalmethylester*, $CO_2CH_3.C{\diagup OCH_3 \atop (NH.C_6H_5)_2}$, welcher als Hydrochlorid und Platinchloridverbindung analysiert wurde. In der Wärme bildet sich in Xylollösung *Halbphenylimidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3.C{\diagup OCH_3 \atop :N.C_6H_5}$,

[1]) Ber. 32, 853—857. — [2]) Ann. Chem. 306, 5—27.

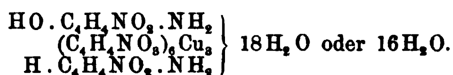
bei 111° schmelzende Kristalle, neben kleinen Mengen von Diphenylamidinoxalsäureanilid. Der Phenylimidoester entsteht auch bei Einwirkung von Salzsäure auf den Dianilidoester. Entsprechende Verbindungen wurden bei Einwirkung von Toluidin gewonnen. *Di-p-toluidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3)(NH . C_6H_4 . CH_3)_2$, federförmige Kristalle vom Schmelzp. 105°. *Halb-p-toluidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3)_2 : N . C_6H_4 . CH_3$, hellgelbe, bei 145° schmelzende Kristalle. Phenylhydrazin liefert mit dem Dichloroxalsäureester *Halbphenylhydrazonoxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3) : N . NH . C_6H_5$, wohlausgebildete, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 126°, und Piperidin *Dipiperidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3)(NC_5H_{10})_2$, hellgelbes Öl, Siedepunkt unter 20 mm Druck bei 166°. II. *Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakbasen auf Halborthoxalsäuremethylester.* Mit wässerigem Ammoniak in der Kälte bildet sich Oxamid, mit alkoholischem Ammoniak bei 100° *Halborthooxaminsäuremethylester*, $NH_2 . CO . C(OCH_3)_3$, der in Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 118° schmelzende Kristalle bildet. Acetamid liefert beim Erhitzen mit dem Ester *Oxaminsäurediacetylamidin*, $NH_2 . CO . C(NH . CO . CH_3) : N . CO . CH_3$, hygroskopische Nadeln. Anilin gibt bei 150 bis 160° *Diphenylamidinoxalsäureanilid*, $C_6H_5 . NH . CO . C(NH . C_6H_5) : N . C_6H_5$, hellgelbe Kristalle vom Schmelzp. 135°, identisch mit einer von Klinger[1]) beschriebenen Verbindung. Die Kristalle sind asymmetrisch (von Hintze gemessen). — Weiter wurden dargestellt: *Di-p-toluilamidinoxalsäure-p-toluid*, $C_7H_7 . NH . CO . C(NH . C_7H_7) : N . C_7H_7$, asymmetrische Kristalle (von Hintze und Hartmann gemessen), Schmelzp. 182°, und aus Piperidin eine flüssige Verbindung $C_{25}H_{32}N_4O_4$, welche unter 15 mm Druck bei 108 bis 109° siedet. III. *Einwirkung von Ammoniak auf Halbarrylimidooxalsäuremethylester.* Ammoniak vereinigt sich mit Halbphenylimidooxalsäureester in Ätherlösung zu *Amidoanilidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3)(NH_2) . NH . C_6H_5$, Schmelzp. 215°, und mit dem Toluidoester zu *Amido-p-toluidooxalsäuremethylester*, $CO_2CH_3 . C(OCH_3)(NH_2) . NH . C_7H_7$, vom Schmelzp. 236°. *Ht.*

Hugo Schiff. Über Polyaspartsäuren. [Zweite Abhandlung][2]). — I. *Amidierung der Octaspartsäure.* (Mit G. Marzichi.) Während Octaspartid sich leicht mit 8 Mol. Anilin oder Phenylhydrazin direkt verbindet[3]), bildet es mit den Ammoniakmolekülen nur eine „Gesellschaft mit sehr beschränkter Haftung“.

---

[1]) JB. f. 1875, S. 738. — [2]) Ann. Chem. 307, 231—246; Gazz. chim. ital. 29, I, 319—340. — [3]) Ann. Chem. 303, 183; JB. f. 1898, S. 1420.

Es nimmt trockenes Ammoniakgas leicht auf, dieses wird aber, wenn das Produkt über Schwefelsäure gestellt wird, wieder zuerst sehr rasch abgegeben, bis das Produkt die Zusammensetzung $C_{32}H_{26}N_8O_{17}, 3NH_3$, besitzt. Dann geht der Ammoniakverlust sehr langsam vor sich, bis schließlich ein stabiles Endprodukt, *Octaspartodiamid*, $C_{32}H_{26}N_8O_{17}, 2NH_3$, vorhanden ist, welches in kaltem Wasser kaum löslich ist. Es scheint nach diesem wahrscheinlich, daß nur die beiden Endglieder der Aspartidkette der Einwirkung von Ammoniak (Amidierung) zugänglich sind. Das durch Lösen in Normalalkali, Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Kupferacetat dargestellte *Kupferdiamidooctaspartat*, besitzt die Formel



$$\left.\begin{matrix} HO.C_4H_4NO_2.NH_2 \\ (C_4H_4NO_3)_6Cu_3 \\ H.C_4H_4NO_2.NH_2 \end{matrix}\right\} 18H_2O \text{ oder } 16H_2O.$$

Das Octaspartohexanilid nimmt nur 1 Mol. Ammoniak auf, aber auch dieses entweicht langsam. II. *Desamidierung der Polyaspartsäuren.* (Mit S. Sevieri.) Die Desamidierung findet hier mit auffallender Schwierigkeit statt. Sie erfolgt am besten, wenn man freie Octaspartsäure bei mittlerer Temperatur allmählich mit Natriumnitrit behandelt. Es lassen sich aber nur *zwei* Amingruppen in Hydroxyle überführen. Die achtbasische Octaspartsäure, $C_{32}H_{26}(NH_2)_8O_{25}$, wird hierbei in die neunbasische *Dimalohexaspartsäure*, $C_{32}H_{26}(NH_2)_6(OH)_2O_{25}$, verwandelt. Es sind offenbar wieder die endständigen Gruppen, welche der Reaktion zugänglich sind. Die letztgenannte Säure ist ein saurer Sirup, der über Schwefelsäure allmählich erhärtet. Die aus derselben dargestellten Kupferverbindungen sind basische Salze. — Ähnlich wird die vierbasische Tetraspartsäure, $C_{16}H_{14}(NH_2)_4O_{13}$, durch Desamidierung in die fünfbasische *Dimalodiaspartsäure*, $C_{16}H_{14}(NH_2)_2(OH)_2O_{13}$, übergeführt. — Warum bei den Polyaspartiden nur die beiden endständigen Aspartgruppen reaktionsfähig sind, läßt sich vorläufig nicht erklären. Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei der von Grimaux[1]) studierten Einwirkung von Harnstoff auf Schaals Asparaginanhydrid vor. Das Produkt besitzt die Konstitution einer *Diureidooctaspartsäure.* *Ht.*

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering) in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Acidyl-n-alkylderivaten des bei 138° schmelzenden Vinyldiacetonalkamins. [D. R.-P. Nr. 101332][2]). — Nach den Patenten Nr. 90069[3]) und 97672[4])

[1]) JB. f. 1882, S. 1132. — [2]) Patentbl. 20, 112. — [3]) Vergl. JB. f. 1897, S. 2186. — [4]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1427.

können auch die *n-Alkylderivate des Toluyl-, Phenylacet-, Cinnamyl-Vinyldiacetonalkamins* erhalten werden und zwar entweder durch Ersetzen des Hydroxylwasserstoffatoms der n-Alkylderivate des Vinyldiacetonalkamins durch die Toluyl-, Phenylacet-, Cinnamylgruppe oder durch Alkylieren der betreffenden Acidylverbindungen des Vinyldiacetonalkamins. Die Salze der neuen Basen sind in Wasser leicht löslich und besitzen starke anästhesierende Eigenschaften. *Sd.*

Nach einem weiteren Zusatze derselben Firma: D. R.-P. Nr. 102235 [1]), „Verfahren zur Darstellung von Acidyl-n-alkylderivaten der stabilen unsymmetrischen Cyklobasen der Acetonalkaminreihe", erhält man durch Ersetzen des Hydroxylwasserstoffs der in den früheren Patenten beschriebenen *stabilen unsymmetrischen Basen der Triacetonalkaminreihe* durch die oben erwähnten anästhesiophoren Gruppen (Benzoyl-, Toluyl- u. s. w.) lokale Anästhetika. *Sd.*

Cyansäuren.

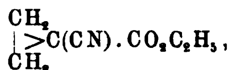
E. Grégoire de Bollemont. Untersuchung über einige Oxymethylenderivate der Cyanessigester [2]). — Wirkt Amylformiat auf Natriumcyanessigester bei 100° ein, so entsteht als Kondensationsprodukt eine kristallinische Natriumverbindung des *Formylcyanessigsäureamylesters,* welcher nicht isoliert werden konnte. Durch Umsetzung mit Baryumchlorid entstand aber das *Baryumsalz,* $[CHO.C(CN).CO_2C_5H_{11}]_2Ba$, in Alkohol leicht, in Äther schwer lösliche Blättchen. Bei Umsetzung zwischen dem Baryumsalze und Silbernitrat bildet sich die *Silberverbindung* $[AgO.CH:C(CN).CO_2C_5H_{11}]_2Ba$ (?), weißes, schwer lösliches Kristallpulver. Verfasser nimmt hier die Enolform an, und zwar aus folgendem Grunde. Läßt man Orthoameisensäureäther und Essigsäureanhydrid auf Amylcyanacetat einwirken (nach Claisen), so bildet sich *Äthoxymethylencyanessigsäureamylester*, $C_2H_5O.CH:C(CN).CO_2C_5H_{11}$ (Siedep. bei 35 mm Druck 211°), welcher, mit Barythydrat behandelt, ein Salz gibt, das mit dem oben erwähnten Baryumsalze identisch ist. *Äthoxymethylencyanessigsäureäthylester*, $C_2H_5O.CH:C(CN).CO_2C_2H_5$, kristallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 52°, während der entsprechende *Methylester* bei 34° schmilzt. Aus Orthoameisensäuremethylester und Cyanessigester wurden ge-

[1]) Patentbl. 20, 319. — [2]) Compt. rend. 128, 1338—1341.

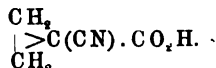
wonnen: *Methoxymethylencyanessigsäuremethylester*, $CH_3O.CH:C(CN).CO_2CH_3$, feine Nadeln, Schmelzp. 88°, und *Methoxymethylencyanessigsäureäthylester*, rhombische Tafeln, welche bei 99° schmelzen. *Ht.*

E. Grégoire de Bollemont. Untersuchung über Oxymethylencyanessigsäuremethylester und einige seiner Homologen [1]. — Die Oxymethylencyanessigsäurederivate wurden durch Verseifung der im vorstehenden Referat erwähnten Äthoxy- und Methoxymethylencyanessigsäureester mit Baryumhydroxyd gewonnen. Hierbei wird nicht die Ester-, sondern die Äthergruppe abgespalten. Die Ester lösen sich in Wasser, Alkohol und Äther. Die ersten Glieder kristallisieren leicht. Im Vakuum destillieren sie nicht unzersetzt. Ihre wässerigen Lösungen werden von Eisenchlorid braunrot gefärbt. Bemerkenswert ist, daß sie starke einbasische Säuren sind. *Oxymethylencyanessigsäuremethylester*, $(CO_2CH_3)(CN)C:CH.OH$, schmilzt bei 136 bis 137°. Affinitätskoeffizient (K) = 1,505. *Baryumsalz*, $[(CO_2CH_3)(CN)C:CHO]_2Ba$, bildet verschiedene Hydrate. Das mit 1 Mol. Wasser ist ein kristallinisches, in heißem Wasser lösliches Pulver. *Kupfersalz*, $[(CO_2CH_3)(CN)C:CHO]_2Cu + 2H_2O$, kleine Kristalle. *Silbersalz*, $(CO_2CH_3)(CN)C:CHOAg$, seideglänzende Kristallbüschel. Mit Äthyljodid liefert das Salz wieder Methoxymethylenester. *Oxymethylencyanessigsäureäthylester*, $(CO_2C_2H_5)(CN)C:CH.OH$, kristallisiert in langen Lamellen, schmilzt bei 68 bis 69° und ist eine schwächere Säure als die vorgenannte. *Oxymethylencyanessigsäureamylester*, $(CO_2C_5H_{11})(CN)C:CH.OH$, wurde nur in Form des Baryum- und Silbersalzes untersucht. *Ht.*

H. C. H. Carpenter und W. H. Perkin jun. Die Einwirkung von Äthylenbromid und Trimethylenbromid auf die Natriumverbindung des Äthylcyanacetats [2]. — Bei Einwirkung von Äthylenbromid auf die Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters bildet sich Cyantrimethylencarbonsäureester und α,γ-Dicyanvaleriansäureester. Der *Cyantrimethylencarbonsäureester*,

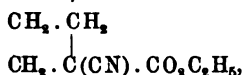


siedet bei 210 bis 211° und liefert beim Verseifen in methylalkoholischer Lösung die *Cyantrimethylencarbonsäure*,

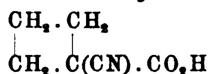


[1]) Compt. rend. **129**, 50—53. — [2]) Chem. Soc. J. **75**, 921—934.

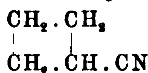
Aus Ätherligroin kristallisiert, schmilzt die Säure bei 149°. In Wasser ist sie schwer löslich. *Silbersalz*, $C_5H_4NO_2Ag$. *Baryumsalz*, $(C_5H_4NO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Das *Amid*, $C_5H_4NO.NH_2$, schmilzt bei 160°. Beim stärkeren Erhitzen zersetzt sich die Säure. Eine Spaltung in Kohlensäure und Cyantrimethylen trat nicht ein. Durch Kalilauge wird sie in Trimethylendicarbonsäure und durch Bromwasserstoff in Bromäthylmalonsäure übergeführt. Der *α,γ-Dicyanvaleriansäureester*, $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$, welcher bei 119,5° schmilzt, gibt beim Verseifen Adipinsäure. Trimethylenbromid setzt sich mit Natriumcyanessigester zu *Cyantetramethylencarbonsäureester*,



um. Derselbe siedet bei 213 bis 214°, und wird in methylalkoholischer Lösung zu *Cyantetramethylencarbonsäure*,



verseift, lange Nadeln vom Schmelzp. 69 bis 70°. *Silbersalz*, $C_6H_6NO_2Ag$. *Baryumsalz*, $(C_6H_6NO_2)_2Ba + \frac{1}{2}H_2O$. Alkalische Verseifung in wässeriger Lösung führt zu Tetramethylendicarbonsäure (Schmelzp. 157°). Von der Trimethylenverbindung unterscheidet sich die Cyantetramethylencarbonsäure durch ihre Spaltung in Kohlensäure und *Cyantetramethylen*,



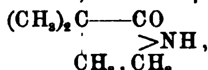
beim Erhitzen auf 160 bis 190°. Dieses ist eine bewegliche Flüssigkeit, die bei 148 bis 149° siedet und zu Tetramethylencarbonsäure verseift wird. Bei der Darstellung des Cyantetramethylencarbonsäureesters bildet sich ein öliges Nebenprodukt, welches wahrscheinlich *Dicyanpimelinsäureester*, $CO_2C_2H_5.CH(CN).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CN).CO_2C_2H_5$, ist. Dasselbe liefert nämlich beim Verseifen unter Kohlensäureabspaltung Pimelinsäure. *Ht.*

Ferd. Tiemann. Über die Citronellalidencyanessigsäure [1]). — Wie das Citral [2]) läßt sich auch das Citronellal mit Cyanessigsäure in alkalischer Lösung glatt kondensieren. Die *Citronellalidencyanessigsäure*, $C_9H_{17}.CH:C(CN).CO_2H$, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther und bildet tafelförmige, bei 137 bis 138° schmelzende Kristalle. Sie zeigt weniger ausgeprägt

[1]) Ber. 32, 824—825. — [2]) Ber. 31, 3329; JB. f. 1898, S. 1264.

saure Eigenschaften als die Citralidencyanessigsäure. Ihr schwer lösliches Natriumsalz ist besonders charakteristisch. Der qualitative Nachweis von Citral in Form der bei 122° schmelzenden Citralidencyanessigsäure wird durch die Anwesenheit geringer Mengen von Citronellal nicht gestört. *Ht.*

E. E. Blaise. Reduktion des Cyandimethylpropionsäureesters [1]). — Wird der Cyandimethylpropionsäureester mit Natrium und Alkohol behandelt und das entstandene Produkt mit Alkohol und Salzsäure esterifiziert, so gewinnt man das *Hydrochlorid* des *Amidodimethylbuttersäureesters*, $C_2H_5O . CO . C(CH_3)_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2, HCl$, welches in Nadeln vom Schmelzp. 112° kristallisiert. Das aus diesem durch Silbersulfat gewonnene *Sulfat* des Aminoesters schmilzt bei 145° und das *Hydrobromid* bei 141°. Versucht man die freie Säure durch Verseifen mit Baryumhydroxyd zu gewinnen, so resultiert nicht diese, sondern *β, β-Dimethyl-α-pyrrolidon*,



welches in Lamellen kristallisiert, in Wasser und Benzol leicht löslich ist und bei 65 bis 67° schmilzt. *Ht.*

W. Trevor Lawrence. Hydrolyse von Methyl- und Äthylestern der γ-Cyanacetessigsäure und ihrer Derivate. I [2]). — *γ-Cyandimethylacetessigsäuremethylester*, $CN.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3$, das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Cyankalium auf γ-Bromdimethylacetessigsäuremethylester in Ätherlösung, siedet unter 18 mm Druck bei 126 bis 128°. Durch konzentrierte Salzsäure wird der Ester zu *α, α-Dimethyl-β-hydroxyglutaconsäure*, $CO_2H.CH:C(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$, hydrolysiert. [Nach späterer Berichtigung [3]) ist die Säure *α, α-Dimethyl-α′, β-Dihydroxylglutarsäure.*] Sie kristallisiert aus Wasser in Prismen, die bei 214° schmelzen und siedet bei 245°. *Silbersalz*, $C_7H_9O_6Ag$. Anilinsalz schmilzt bei 122°. Der *Dimethyläther* kristallisiert in Nadeln, schmilzt bei 104° und siedet bei 285°. Die *Acetyl-* und *Benzoylverbindungen* schmelzen bei 136 bezw. 208°. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff bei 130° bildet sich *α, α-Dimethylglutaconsäure*, $CO_2H.CH:CH.C(CH_3)_2.CO_2H$. (Nach späterer Berichtigung *Lacton der Dimethylhydroxyglutarsäure.*) Kristallisirt aus Wasser in Prismen vom Schmelzp. 148°. Weiter wurden dargestellt: *γ-Brommethyläthylacetessigsäureäthylester*, $BrCH_2.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2C_2H_5$, Siedepunkt unter 75 mm Druck bei 164°; *γ-Cyanmethyläthylacet-*

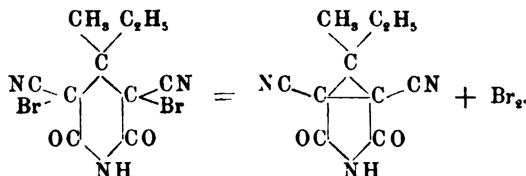
[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 542—546. — [2]) Chem. News 79, 9. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 417.

essigsäureäthylester, $CN.CH_2.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2C_2H_5$, Siedepunkt unter 35 mm Druck bei 158°; *α,α-Methyläthyl-β-hydroxyglutaconsäure*, $CO_2H.CH:C(OH).C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$ (siehe Berichtigung oben), Schmelzp. 164°; *γ-Bromdiäthylacetessigester*, $BrCH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, siedet unter 100 mm Druck bei 180°; *γ-Cyandiäthylacetessigsäureäthylester*, $CN.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, Siedepunkt unter 75 mm Druck bei 158°; *α,α-Diäthyl-β-hydroxyglutaconsäure*, $CO_2H.CH:C(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$, die bei 159° schmilzt (siehe Berichtigung oben). *Ht.*

Luigi Sabbatani. Beobachtungen über den Acetylacetessigester [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Gthr.*

L. Barthe. Über zwei neue organische Säuren aus Äthylcyansuccinat [3]). — Verfasser hat früher zwei aus Äthylcyanosuccinat gewonnene Äther, nämlich Methylnitrilo-3,7-dimethylsäureäthylester-3,7-nonandisäureäthylester und Dimethylcyantricarballylsäureäthylester, beschrieben. Durch Verseifen des erstgenannten mit Salzsäure wurde unter Kohlensäureabspaltung die vierbasische Säure $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H).(CH_2)_3.CH(CH_2.CO_2H).CO_2H$ erhalten. Sie schmilzt bei 159 bis 160° und ist sehr leicht löslich in Wasser. *Baryumsalz*, $C_{11}H_{12}O_8Ba_2$. Der zweite Äther liefert unter gleichen Umständen die mit der symmetrischen *Dimethyltricarballylsäure* isomere Säure $(CH_3)_2C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$, welche bei 143 bis 144° schmilzt und leicht in Wasser und Äther löslich ist. *Baryumsalz*, $(C_8H_9O_6)_2Ba_3 + H_2O$. *Ht.*

Icilio Guareschi und Ernesto Grande. Synthesen von Glutar- und Trimethylenderivaten [4]). — Das schon früher beschriebene Dibromid $C_{10}H_9Br_2N_3O_2$ geht beim Erhitzen auf etwa 110° unter Bromverlust in *3,3-Methyläthyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid* über:



Die Verbindung bildet rhombische Prismen vom Schmelzp. 210°, welche in Wasser schwer löslich sind und ein in Wasser unlösliches,

[1]) Atti R. Accad. Torino 33; Ref. Chem. Centr. 70, I, 185. — [2]) JB. f. 1898, S. 1428. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 176—181. — [4]) Atti R. Accad. Torino 34; Ref. Chem. Centr. 70, II, 439—440.

in Ammoniak leicht lösliches Silbersalz geben. Beim Erhitzen mit Natronlauge geht das Imid unter Verlust von 1 Mol. Ammoniak in eine nicht näher untersuchte Säure vom Schmelzp. 184° über; in neutraler, wässeriger Lösung entwickelt es im Gegensatz zum β,β-Methyläthyldicyanglutarimid kein Äthan. — *β,β-Dimethyl-α,α-dicyanglutarimid*, $C_9H_9N_3O_2$, bildet sich als Ammoniumsalz bei der Einwirkung von 6 bis 7 g Aceton auf 20 ccm Cyanessigester und 36 ccm 14 proz. alkoholisches Ammoniak. Das freie Hydromethyldicyanmethyldioxypyridin bildet glänzende, in Alkohol und Essigsäure leicht lösliche Blättchen vom Schmelzp. 216 bis 217°. Kaliumnitrit und Schwefelsäure geben, wie beim entsprechenden Dimethylderivat, eine charakteristische Gelbfärbung; beim Erhitzen auf 310 bis 320° entwickelt sich Methan. Das Ammoniumsalz entwickelt in wässeriger Lösung im Gegensatz zu dem Ammoniumsalze der analogen Methyläthylverbindung auch bei mehrtägigem Stehen merkwürdigerweise kein Gas. Aus dem bei 190 bis 195° schmelzenden Dibromderivat, $C_9H_7Br_2N_3O_2$, bildet sich bei längerem Erhitzen mit 40 proz. Essigsäure auf dem Wasserbade *3,3-Dimethyl-1,2-dicyantrimethylendicarbonimid*, $C_9H_7N_3O_2$, in farblosen, bei 242° unter Zersetzung schmelzenden Prismen, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure löslich sind. *β,β-Methylhexyl-α,α-dicyanglutarimid*, $C_{14}H_{19}N_3O_2$, entsteht aus 22,6 g Cyanessigester, 12,8 g Methylhexylketon und 40 ccm 13 proz. alkoholischem Ammoniak in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 156 bis 157°. In neutraler, wässeriger Lösung zerfällt es in Hexan und Methyldicyanglutaconimid, $C_8H_5N_3O_2$. Das Bromderivat $C_{14}H_{17}Br_2N_3O_2$ schmilzt bei 135° und geht erst bei mehrstündigem Erhitzen mit 50 proz. Essigsäure unter Bromabgabe in die entsprechende Trimethylencarbonimidverbindung über, $C_{14}H_{17}N_3O_2$, welche in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 154 bis 155° kristallisiert. Die Versuche der Verfasser haben bisher folgendes ergeben: Die Ketone $CH_3COC_nH_{2n+1}$ bilden mit Cyanessigester und alkoholischem Ammoniak Glutarimide, deren Dibromderivate unter Verlust ihres Broms in Trimethylenderivate übergehen können. *Kühn.*

Säureamide.

K. Auwers. Über Aminsäuren und Imide aliphatischer Dicarbonsäuren [1]). — Bei der Untersuchung der Methyläthylbern-

---

[1]) Ann. Chem. 309, 316—347.

steinsäure ergab sich, daß die fumaroide Säure zwei verschiedene monomolekulare Anile, Tolile u. s. w. liefert, je nachdem die Aminsäure für sich erhitzt oder mit Acetylchlorid digeriert wird [1]). Um die hierher gehörigen Beziehungen näher festzustellen, hat Verfasser die Anile und Anilsäuren einer größeren Zahl substituierter Bernsteinsäuren genauer untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchung sind folgende. Die Aminsäuren monoalkylierter und unsymmetrisch dialkylierter Bernsteinsäuren liefern beim Erhitzen für sich und beim Digerieren mit Acetylchlorid identische Imide. Bei den symmetrisch dialkylierten Säuren werden die fumaroiden Säuren durch Aufkochen mit der Base oder beim Erhitzen ihrer Anilsäuren in fumaroide Imide verwandelt, während sie, mit Acetylchlorid behandelt, die Imide der malenoiden Modifikation liefern (Ausnahme Diäthylbernsteinsäure). Kochen mit Säuren führen die Imide in die entsprechenden fumaroiden und malenoiden Dicarbonsäuren über. Durch wässerige Alkalien werden die Anile aufgespalten, wobei die zugehörigen Anilsäuren sich bilden. Alkoholisches Natron wandelt mitunter gleichzeitig die fumaroiden Derivate zum größten Teile in die malenoiden Modifikationen um, während die umgekehrte Umlagerung nur in geringem Betrag stattfindet. Andererseits werden die malenoiden Aminsäuren durch Kochen mit starkem, wässerigem Alkali fast quantitativ in die fumaroiden Aminsäuren übergeführt. Eine Trennungsmethode der fumaroiden und malenoiden Aminsäuren gründet Verfasser darauf, daß die letzteren, aus heißer alkalischer Lösung freigemacht, sofort Wasser verlieren und in Anile übergehen. In bezug auf die weitere allgemeine Besprechung des Gegenstandes muß auf die Abhandlung verwiesen werden. 1. *Derivate der Bernsteinsäure* (mit F. Mayer). *Succinanilsäure* (Schmelzp. 148,5°) liefert mit Acetylchlorid und beim Erhitzen *Succinanil* vom Schmelzp. 151 bis 152°. 2. *Derivate der Methylbernsteinsäure* (mit F. Mayer). Aus dem Anhydrid der Säure und p-Toluidin bildet sich die *p-Tolilsäure*, Nadeln, Schmelzp. 164°. *p-Tolil*, feine Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110°. *β-Naphtilsäure* schmilzt bei 154,5° und liefert mit Acetylchlorid *β-Naphtil*, kleine Nadeln vom Schmelzp. 160,5°. Durch Barytwasser wird dieses in die genannte Naphtilsäure aufgespalten. Die angeführten Verbindungen sind schwer löslich in Wasser und Ligroin. 3. *Derivate der Isopropylbernsteinsäure* (mit F. Mayer). *Anilsäure*, fettglänzende Blättchen (aus verdünnter Essigsäure), schwer löslich in Ligroin, Schmelzp. 143°.

---

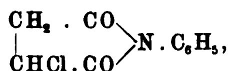
[1]) JB. f. 1897, S. 1260.

Anil (durch Acetylchlorid), verfilzte Nadeln aus Ligroin, Schmelzp. 91 bis 92°. Liefert mit Barytwasser ein Gemisch der beiden strukturisomeren Anilsäuren. *p-Tolilsäure*, verfilzte Nadeln, aus verdünntem Alkohol, schmilzt bei 143 bis 144°. *p-Tolil* kristallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln und schmilzt bei 139 bis 140°. Bei der Aufspaltung entsteht die *isomere* Tolilsäure vom Schmelzp. 152 bis 154°. *β-Naphtilsäure*, glänzende Blättchen, Schmelzp. 193 bis 194°, beim raschen Erhitzen 198°. *β-Naphtil*, verfilzte Nadeln (aus Alkohol), schmilzt bei 132 bis 132,5° und gibt beim Aufspalten die ursprüngliche Naphtilsäure. 4. *Derivate der as-Dimethylbernsteinsäure* (mit F. Schleicher). Die früher [1]) beschriebenen Anil- und Tolilsäuren geben auch mit Acetylchlorid das Anil und Tolil vom Schmelzp. 84 bis 86° bezw. 113°. 5. *Derivate der fumaroiden und malenoiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure* (mit F. Schleicher). Beim Erhitzen liefert die *fumaroide Tolilsäure* (Schmelzp. 194°) *fumaroides p-Tolil*, welches bei 120 bis 121° schmilzt. Mit Barytwasser liefert es die genannte Tolilsäure, mit Natriumhydroxyd dagegen ein Gemisch dieser mit der malenoiden Tolilsäure. Die fumaroide Tolilsäure selbst lagert sich beim Kochen mit 33 proz. Kalilauge nur zum ganz geringen Teil in die malenoide Modifikation um. Mit Acetylchlorid liefert sowohl die fumaroide als die malenoide Säure das *malenoide p-Tolil* vom Schmelzp. 153°. Beim Aufspalten desselben mit Natronlauge verläuft die Reaktion normal, bei Anwendung von Barytwasser entsteht aber fast nur fumaroides Tolil. Von starkem Alkali wird die malenoide Tolilsäure in das fumaroide Derivat umgelagert. Ähnlich gibt *fumaroide β-Naphtilsäure* (Schmelzp. 209°) mit Acetylchlorid *malenoides β-Naphtil* (Schmelzp. 220°), welches beim Aufspalten mit Natronlauge viel fumaroide und wenig malenoide Naphtilsäure liefert. Die fumaroide Naphtilsäure ist gegen kochende Kalilauge beständig. 6. *Derivate der fumaroiden und malenoiden symm. Methyläthylbernsteinsäure* (mit F. Mayer). Zu den früher [2]) bekannten Anilinderivaten fügt Verfasser das *fumaroide Anil*, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 76 bis 77°. Die Toluidinderivate wurden früher beschrieben. Sie verhalten sich gegenseitig wie die entsprechenden Verbindungen bei der Dimethylbernsteinsäure, nur findet bei der Aufspaltung des malenoiden Tolils mit Barytwasser keine Umlagerung statt. Die *fumaroide Naphtilsäure* bildet, Blättchen vom Schmelzp. 191 bis 192°. Beim Erhitzen entsteht fumaroides *β-Naphtil*, stumpfe Prismen, Schmelzp. 148 bis 150°, mit Acetylchlorid aber malenoides Naphtil

---

[1]) JB. f. 1896, S. 780. — [2]) JB. f. 1897, S. 1260.

7. *Derivate der fumaroiden und malenoiden symm. Diäthylbernsteinsäure* (mit F. Schleicher). *Fumaroide Anilsäure*, Blättchen, Schmelzp. 183 bis 184°. *Malenoide Anilsäure*, rhombische Säulen, Schmelzp. 124 bis 125°. Aus beiden entsteht beim Erhitzen und mit Acetylchlorid das *malenoide Anil*, rhombische Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 85°. Beim Aufspalten entsteht die malenoide Anilsäure. Durch Kochen mit Alkali wird diese wieder in die fumaroide Anilsäure umgelagert. *Fumaroide p-Tolilsäure*, Nadeln, Schmelzp. 189 bis 190°. *Malenoide p-Tolilsäure*, Blättchen vom Schmelzp. 148 bis 149°. Verhalten sich wie die Anilsäuren. *Malenoides p-Tolil* schmilzt bei 92 bis 93°. Entsteht aus beiden Tolilsäuren sowohl beim Erhitzen als mit Acetylchlorid. *Fumaroide β-Naphtilsäure*, Nädelchen vom Schmelzp. 202 bis 203°. *Malenoide β-Naphtilsäure*, derbe Kristalle, Schmelzp. 145 bis 146°. Beide liefern das *malenoide β-Naphtil* vom Schmelzp. 118 bis 119°. Die fumaroiden Modifikationen des Anils, Tolils und Naphtils scheinen nicht existenzfähig zu sein. 8. *Derivate der d-Camphersäure und l-Isocamphersäure* (mit F. Schleicher). *d-Campheranilsäure*, aus dem Anhydrid und Anilin in Chloroformlösung, bildet lange Nadeln und schmilzt bei 203 bis 204°. Durch Kochen mit 33 proz. Kalilauge wird sie allmählich in *l-Isocampheranilsäure* umgewandelt, die aus Alkohol in derben Kristallen vom Schmelzp. 183 bis 183,5° sich ausscheidet. Dieselbe gibt beim Verseifen mit Salpetersäure ein Gemisch von Camphersäure und Isocamphersäure. Beide Campheranilsäuren liefern dasselbe *Campheranil* vom Schmelzp. 117 bis 118°. Die Aufspaltung führt zu einem Gemisch zweier Anilsäuren. Im Anschluß zu diesen Mitteilungen führt Verfasser an, daß seine frühere [1]) Angabe über die Schmelzpunkte der *Succin-p-tolilsäure* und des *Succin-p-tolylamids*, entgegen den Angaben Bechis, sich bestätigt haben. Das vom Verfasser und Singhof [2]) aus Dibromsuccinanilsäure erhaltene *Dibromsuccinanil* hat sich mit der von Anschütz und Wirtz [3]) durch Addition von Brom an Maleïnanil erhaltenen Verbindung identisch erwiesen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Maleïnanilsäure erhielt Verfasser *Monochlorbernsteinsäureanil*,



Schmelzp. 117 bis 118°. *Ht.*

---

[1]) JB. f. 1896, S. 781. — [2]) JB. f. 1896, S. 789. — [3]) JB. f. 1887, S. 1689.

Oechsner de Coninck. Einwirkung oxydierender Mittel auf einige Amide[1]). — Als Oxydationsmittel wurde teils neutrales Kaliumchromat und Schwefelsäure, teils gewöhnliche Chromsäuremischung, teils Wasserstoffsuperoxyd angewandt. *Phtalimid* gibt mit dem erstgenannten Agens stickstofffreie Kohlensäure, mit Wasserstoffsuperoxyd, jedoch erst beim Erhitzen, Kohlensäure und Ammoniak. *Succinimid* wird durch Chromsäurelösung und auch durch Wasserstoffsuperoxyd nur in geringer Menge zersetzt, wobei Kohlendioxyd und Ammoniak, aber kein Stickstoff entstehen. Ähnlich verhält sich *Succinamid*. *Oxamid* wird von Chromsäuregemisch bei höherer Temperatur unter Bildung reiner Kohlensäure zersetzt. In gleicher Weise verläuft die Reaktion bei *Glycocoll* und *Sarkosin*. *Formamid* zersetzt sich rasch bei Einwirkung von Chromsäuregemisch nach der Gleichung $HCO.NH_2 + O + SO_4H_2 = CO_2 + SO_4H(NH_4)$, während alkoholische Wasserstoffsuperoxydlösung neben Ammoniak Kaliumformiat erzeugt. *Acetamid* zersetzt sich ähnlich, zeigt aber eine größere Resistenz. Aus *Benzamid* entsteht bei Anwendung von Chromsäuregemisch eine kleine Menge Benzonitril. Bei Oxydation von *Formanilid* und *Acetanilid* mit Chromsäure bilden sich neben Kohlensäure Farbstoffe. *Ht.*

S. Hoogewerff und W. A. van Dorp. Einwirkung von Methylalkohol auf die Imide der zweibasischen Säuren[2]). — Die früher[3]) von den Verfassern nachgewiesene Aufspaltung der Phenylimide durch Methylalkohol und Salzsäure läßt sich auch bei den übrigen Imiden der zweibasischen Säuren durchführen. Die Reaktion gelingt aber in manchen Fällen glatter mit Methylalkohol allein beim Erhitzen auf 150 bis 200°. In einigen Fällen spalten sich die gebildeten Amidoester wieder in Imide und Methylalkohol, woraus geschlossen werden kann, daß die Reaktion eine umkehrbare ist. Äthyl- und Propylalkohol wirken viel schwieriger als Methylalkohol ein. *Methylester der Succinaminsäure*, $NH_2.CO.C_2H_4.CO.OCH_3$, aus Succinimid und Methylalkohol bei 170°, kristallisiert in Täfelchen vom Schmelzp. 89 bis 91°, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Äther. *Methylester der Succinphenylamidsäure*, $NH(C_6H_5).CO.C_2H_4.CO.OCH_3$, früher beschrieben, bildet sich nur schwer bei Anwendung von Methylalkohol allein. *Methylester der Succin-p-Nitrobenzylamidsäure*, $NH(C_7H_6.NO_2).CO.C_2H_4.CO.OCH_3$, Nadeln vom Schmelzp. 116 bis 118,5°. Als

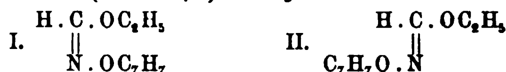
[1]) Compt. rend. 128, 503—505; vergl. JB. f. 1898, S. 1433. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 358—365. — [3]) JB. f. 1898, S. 1456; Rec. trav. chim. Pays-Bas 17, 197.

Ausgangsmaterial diente *Succin-p-nitrobenzylimid*, $C_2H_4(CO)_2N.C_7H_6.NO_2$, nach dem Verfahren von Beck[1]) bereitet, welches bei 150 bis 152° schmilzt. *Methylester der Maleïnphenylamidsäure*, $NH(C_6H_5).CO.C_2H_2.CO.OCH_3$, aus Maleïnanil, Blättchen, Schmelzp. 76 bis 78,5°. *Methylester der Phtalaminsäure*, $NH_2.CO.C_6H_4.CO.OCH_3$, wurde nicht aus Phtalimid und Methylalkohol, sondern aus Silberphtalamat und Methyljodid (von C. B. Nachenius) gewonnen. Er schmilzt bei 98 bis 102° und zerfällt bei etwa 140° in Phtalimid und Methylalkohol. *Methylester der Phtalphenylamidsäure*, $NH(C_6H_5).CO.C_6H_4.CO.OCH_3$, entsteht nur in geringer Ausbeute aus Phenylphtalanil und Methylalkohol. Derselbe ist früher von van der Meulen[2]) beschrieben worden. Schmelzp. 110 bis 115°. *Methylester der o-Sulfamidobenzoësäure*, $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.OCH_3$, aus Saccharin und Methylalkohol bei 170°, schmilzt bei 125 bis 129°, früher von Remsen und Dohme[3]) gewonnen. *Ht.*

H. C. Biddle. Über Derivate des Isuretins, der Formhydroxamsäure und ihre Beziehungen zur Knallsäure[4]). — Die Untersuchung wurde unter Nefs Leitung vorgenommen in der Absicht, Derivate der Knallsäure, RON:C, darzustellen. Solche Körper konnten nicht isoliert werden, die Untersuchung führte aber zu in anderer Hinsicht interessanten Ergebnissen. 1. *Über Isuretinäther*, RON:CH.NH_2. *Äthylisuretin*, $C_2H_5ON:CH.NH_2$. 26 g Isuretin wurden mit molekularen Mengen Äthyljodid und Kalihydrat stehen gelassen, wobei ein basisch riechendes, zwischen 165 bis 170° siedendes Öl erhalten wurde, welches sich als nicht ganz reines Äthylisuretin erwies. Das schön kristallisierende *Platindoppelsalz*, $(C_3H_8N_2O, HCl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 153°. Das entsprechend gewonnene *Benzylisuretin*, $C_7H_7ON:CH.NH_2$, kristallisiert aus Ligroin in filzigen Nadeln vom Schmelzp. 58°, ist leicht löslich in Wasser und wird von Salzsäure in α-Benzylhydroxylamin gespalten. *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$, schmilzt bei 157 bis 158°. *Methylisuretin*, $CH_3ON:CH.NH_2$, bildet Tafeln vom Schmelzp. 40 bis 40,5°. Durch salpetrige Säure wird Benzylisuretin in ein Gemisch von Benzaldehyd, Benzylalkohol und Benzylformylchloridoxim übergeführt. — Durch Einwirkung von Chloroform und Kaliumhydroxyd auf die α-alkylirten Hydroxylamine konnte die Bildung von Knallsäureäther erwartet werden: $RO.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = RO.N:C + 3KCl + 3H_2O$. Solche werden aber nicht erhalten. Aus α-Benzylhydroxylamin erhielt

[1]) JB. f. 1893, S. 1358. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 15, 347. — [3]) JB. f. 1889, S. 1878. — [4]) Ann. Chem. 310, 1—24.

Verfasser neben anderen Produkten eine bei 86 bis 86,5° schmelzende Verbindung $C_8H_9NO_2$, welche ein Isomeres oder Polymeres der Benzylformhydroxamsäure ist. — 2. *Über die Benzylformhydroxamsäure.* Die Alkyläther der Formhydroxamsäure entstehen beim Erhitzen von Ameisensäure mit α-alkylierten Hydroxylaminen [1]. — *Benzylformhydroxamsäure*, $C_7H_7O.NH.CHO$ oder $C_7H_7ON:CH.OH$, siedet unter 15 mm Druck bei 170° und wird durch Salzsäure in Ameisensäure und α-Benzylhydroxylamin zerlegt. *Silbersalz*, $C_7H_7O.N:CH.OAg$, amorph. Phosphorpentachlorid erzeugt in der Kälte *Benzylformylchloridoxim*, $C_7H_7O.N:CHCl$, farblose Flüssigkeit, Siedepunkt ungefähr 210°. Die Verbindung ist sehr beständig. Eine Abspaltung von Salzsäure und Bildung von Benzylcarbyloxim, $C_7H_7O.N:C$, ließ sich nicht durchführen. Durch Kaliumhydroxyd wird es energisch und kompliziert zersetzt. — 3. *Über die Umwandlung von Formhydroxamsäure in Knallsäure.* Die Formhydroxamsäure würde, wenn sie die Konstitution HON:CH.OH besäße, spontan in Wasser und Knallsäure zerfallen. Da weder die Säure noch ihr Quecksilbersalz dieser Reaktion unterliegt, muß ihr die Formel HO.NH.CHO zugeschrieben werden. Dagegen zerfällt die Säure leicht in Hydroxylamin und Kohlenoxyd. Die Zersetzung tritt wenige Grade über dem Schmelzpunkte (82°) explosionsartig ein und findet auch in Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur fortwährend statt. Die Natrium- und Bleisalze zersetzen sich langsam in Ammoniak und Carbonate. Die Umwandlung in Knallsäure kann nur durch die intermediäre Überführung in ein Formylchloridoxim zu erreichen sein. *Benzoylformylchloridoxim*, $C_7H_7.CO.ON:CHCl$, aus Formhydroxamsäurebenzoat und Phosphorchlorid, Nadeln vom Schmelzp. 53,5 bis 54,5°, unlöslich in Wasser. Natronlauge zersetzt es in Benzoësäure und Natriumchlorid. Mit Anilin gibt das Chloridoxim Phenylisuretin. Das aus Formhydroxamsäureacetat gewonnene *Acetylformylchloridoxim*, $CH_3.CO.ON:CHCl$, ein flüchtiges Öl von penetrantem Geruch, geht beim Stehen mit einer wässerigen Silbernitratlösung (3 bis 4 Mol.) in Knallsilber über. — 4. *Über raumisomere Formhydroximsäurederivate.* Die Derivate der Formhydroximsäure treten in zwei raumisomeren Formen auf. Wird das Silbersalz der Benzylformhydroximsäure mit Äthyljodid behandelt, so bildet sich ein Gemisch der beiden (α- und β-) *Benzyloximidoameisensäureäthyläther*:



[1] Nef, JB. f. 1898, S. 1002; Ber. 31, 2720.

Der eine (α) siedet bei 121 bis 122°, der andere (β) bei 149 bis 150° unter 15 mm Druck. Sie sind Öle von angenehmem Geruch. Daß sie raumisomer sind, ergibt sich daraus, daß beide mit Salzsäure Chloräthyl und mit alkoholischer Salzsäure α-Benzylhydroxylamin liefern. Eine ähnliche Beziehung waltet zwischen α- und *β-Benzyloximidoformylacetyloxyd*, $CH_3.CO.O.CH:NOC_7H_7$, aus Benzylformhydroximsäure und Acetylchlorid. α-Acetat ist flüssig, Siedep. 146 bis 148° (12 mm Druck), β-Acetat schmilzt bei 95 bis 96°, Siedep. 162 bis 163° (12 mm Druck). Essigsäureanhydrid führt das α-Acetat in das β-Acetat über. *Benzyloximidodiacetyloxyd*, $C_7H_7.ON:C(CH_3)O.CO.CH_3$, aus α-Benzylhydroxylamin und Essigsäureanhydrid, tritt nur in einer Modifikation auf. Schmelzp. 101 bis 102°. *Benzyloximidoformylbenzoyloxyd*, $C_7H_7.O.N:CH.O.CO.C_6H_5$, nur eine Modifikation, schmilzt bei 29,5 bis 30,5°. Aus Benzylformhydroxamsäure und Benzoylchlorid bildet sich als Nebenprodukt *α-Benzyl-β-benzoylhydroxylamin* [1]), $C_7H_7O.NH.CO.C_6H_5$, Schmelzp. 103 bis 104°. *Ht.*

Julius Troeger und Erich Ewers. Über α-Dichlorpropionthioamid [2]). — α-Dichlorpropionitril wird mit der vier- bis fünffachen Menge Alkohol verdünnt, alkoholisches Ammoniak zugefügt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff in der Kälte gesättigt. Der Alkohol wird in flachen Uhrgläsern verdampft, wobei ein Öl zurückbleibt, das in sehr gut ausgebildeten blätterigen Kristallen erstarrt. Das so erhaltene *α-Dichlorpropionthioamid*, $C_3H_5Cl_2SN$, schmilzt unter Zersetzung bei 54°, löst sich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Es läßt sich höchstens einige Stunden aufbewahren. Die Kristalle verschwinden allmählich und gehen in eine klebrige, schwefelgelbe, zuweilen auch rotbraune Masse über. *Ht.*

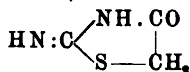
J. W. Brühl. Über Alkyldiazourethane [sogenannte Nitrosoalkylurethane] [3]). — Hantzsch [4]) sucht nachzuweisen, daß Thieles sogenanntes *Nitrosourethan* in Wirklichkeit ein *Diazourethan*, $C_2H_5O.CO.N:N.OH$, ist, welche Auffassung Verfasser als richtig ansieht. Den Äther dieser Verbindung schreibt Hantzsch $C_2H_5O.CO.N:N.OCH_3$. Dem isomeren, aus Methylurethan erhältlichen Äther gibt er aber die Formel $C_2H_5O.CO.N(CH_3).NO$. Daß in der letzteren ein Stickstoffäther vorliegt, ist wohl sicher, aber derselbe ist nach Verfasser, wie er aus dem optischen Verhalten schließt, keine Nitrosoverbindung, sondern ein diazoartiges Gebilde, etwa

[1]) Beckmann, JB. f. 1893, S. 1421. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 520—523. — [3]) Ber. 32, 2177—2178. — [4]) Daselbst, S. 1706.

$C_2H_5O.CO.N(CH_3):N$ [1]). Es scheinen also zwei isomere Diazo-
(Brücke —O— zwischen N und N)
äther vorzuliegen. *Ht.*

A. Hantzsch. Über Nitrosoalkylurethane [2]). — Verfasser polemisiert gegen Brühl (siehe obiges Referat). Die Annahme, daß die sogenannten Nitrosoalkylurethane wahre Nitrosoverbindungen sind, ist keineswegs, wie Brühl meint, widerlegt. Verfasser erklärt, daß er den aus den optischen Methoden gezogenen Schlüssen, betreffend Konstitution nicht nur nicht für das Nitrosomethylurethan, sondern überhaupt im Prinzipe nicht beipflichten kann. Er wird auch ferner die durch das rein chemische bezw. elektrochemische Verhalten festgestellten Prinzipien der Konstitutionsbestimmung bevorzugen. *Ht.*

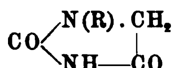
H. Beckurts. Beiträge zur Kenntnis der Ureïde und der acidylierten Carbaminsäureester [3]). — Die nachstehend referierten Untersuchungen über Ureïde und Carbaminsäurederivate sind auf Veranlassung des Verfassers ausgeführt worden. Als Ausgangsprodukte wurden die Chloracetylderivate der Harnstoffe und Urethane, deren Chloratome leicht austauschbar sind, benutzt. Durch Umsetzung dieser Chloracetylverbindungen mit benzol- (und toluol-)sulfinsauren Alkalisalzen wurden die *Phenyl-(Tolyl-)sulfonacetylharnstoffe* und *-Urethane* als gut kristallisierende Verbindungen gewonnen. Durch kochende Natronlauge wurden sie in Phenylsulfonessigsäuren und beim Kochen mit Kalilauge in Methylphenylsulfone gespalten. Durch Behandlung der genannten Chloracetylverbindungen mit Kaliumsulfhydrat wurden Derivate der *Thiodiglycolsäure*, $CO_2H.CH_2.S.CH_2.CO_2H$, nicht solche der Thioglycolsäure, erhalten. Die Umsetzung mit Rhodankalium verläuft verschieden, je nachdem man Chloracetylurethane oder Chloracetylharnstoffe anwendet. Im ersteren Falle entstehen Derivate der bisher unbekannten *Isorhodanessigsäure*, $CO_2H.CH_2.N:C:S$, welche durch einfaches Erhitzen ihrer Lösungen in die Verbindungen der normalen Rhodanessigsäure, $CO_2H.CH_2.S.CN$, verwandelt werden. Die Chloracetylharnstoffe geben auch mit Rhodankalium zunächst Isorhodanacetylderivate, die aber sehr unbeständig sind. Die Hauptmenge derselben erleidet eine Spaltung, wobei in allen Fällen *Thiohydantoin*,



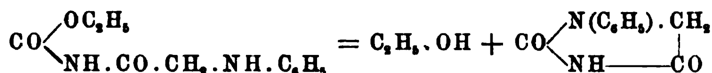
---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 25, 604. — [2]) Ber. 32, 3148—3149. — [3]) Arch. Pharm. 237, 285—288.

entsteht. Durch Einwirkung von aromatischen Aminen auf die Chloracetylverbindungen entstehen Derivate der verschiedenen *Glycine.* Diese Verbindungen besitzen große Neigung in cyklische Derivate, *β-Hydantoine*,



überzugehen. Außerordentlich leicht findet die Hydantoinbildung bei den Urethanderivaten statt:



Etwas beständiger sind die Derivate der Harnstoffe. Bei denjenigen Glycinderivaten, welche sich von sekundären Aminen ableiten, tritt eine Hydantoinbildung nicht ein. Auch die aus den Chloracetylverbindungen mit Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen zeigen große Neigung, heterocyklische Derivate zu bilden. Dieselben sind kompliziert zusammengesetzt. *Ht.*

G. Frerichs. Über die Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe [1]). — *Chloracetylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2Cl$, durch Erhitzen von Äthylurethan mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbade und Umkristallisieren aus Alkohol gewonnen, schmilzt bei 129°, ist ziemlich schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Mit benzolsulfinsaurem Natrium reagiert es beim Erwärmen unter Bildung von *Phenylsulfonacetyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, nadelförmige Kristalle, die bei 69° schmelzen und in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Äther leichter löslich sind. Das bei Anwendung von p-toluolsulfinsaurem Natrium erhaltene *p-Tolylsulfonacetyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$, schmilzt bei 103°. Löslichkeit wie bei der Phenylverbindung. *Chloracetylisobutylurethan*, $C_4H_9O.CO.NH.CO.CH_2Cl$, aus Isobutylurethan und Chloracetylchlorid, bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 72°, die in kaltem Wasser fast gar nicht löslich sind. *Phenylsulfonacetylisobutylurethan*, $C_4H_9O.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, schmilzt bei 81° und *p-Tolylsulfonacetylisobutylurethan*, $C_4H_9O.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$, bei 89°. Auch entsprechende Amylderivate wurden dargestellt. *Chloracetylamylurethan*, $C_5H_{11}O.CO.NH.CO.CH_2Cl$, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 68°. *Phenyl-*

---

[1]) Arch. Pharm. 237, 288—299.

sulfonacetylamylurethan, $C_5H_{11}O.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, schmilzt bei 73,5° und das *p-Tolylsulfonacetylamylurethan* bei 83°. *Phenylsulfonacetylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, aus Chloracetylharnstoff und benzolsulfinsaurem Natrium, kristallisiert in seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 225°, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol. *p-Tolylsulfonacetylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_7H_7$, Nadeln, Schmelzp. 223 bis 224°. *Chloracetylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2Cl$, durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf Methylharnstoff gewonnen, kristallisiert in Nadeln, welche bei 205° schmelzen und in Wasser fast unlöslich sind. Derselbe gibt mit den sulfinsauren Salzen *Phenylsulfonacetylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$, vom Schmelzp. 207° und *p-Tolylsulfonacetylmethylharnstoff*, welcher bei 220° schmilzt. — *Einwirkung von wässeriger Natronlauge auf Phenylsulfonacetylurethan.* Beim Erwärmen mit Natronlauge zerfällt diese Verbindung in Ammoniak, Alkohol, Kohlensäure und *Phenylsulfonessigsäure*, $CO_2H.CH_2.SO_2.C_6H_5$ (Schmelzp. 111,5 bis 112,5°). Ähnlich wird die entsprechende Tolylverbindung gespalten. — *Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Phenylsulfonacetyläthylurethan.* Kalilauge bewirkt eine tiefer gehende Spaltung, indem *Methylphenylsulfon* (Schmelzp. 87 bis 88°) entsteht. In ähnlicher Weise werden die entsprechenden Verbindungen des Butyl- und Amylurethans, sowie des Harnstoffs und Methylharnstoffs durch Natron- und Kalilauge zersetzt. *Ht.*

G. Frerichs. Über die Einwirkung von Kaliumsulfhydrat und Kaliumrhodanat auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe [1]). — Nach Klason entsteht durch Eintragen von Chloressigsäure in eine konzentrierte Lösung von Kaliumsulfhydrat die Thioglycolsäure, gleichzeitig aber auch Thiodiglycolsäure. Wie Verfassers Versuche zeigen, bilden sich aus den Chloracetylverbindungen der Urethane und Harnstoffe, einerlei ob sie der Lösung von Kaliumsulfhydrat zugefügt werden oder umgekehrt, stets nur Derivate der Thiodiglycolsäure. Die zweite Möglichkeit, zu Derivaten der Thioglycolsäure zu gelangen, war die Einwirkung von Kaliumrhodanat auf die Chloracetylverbindungen. Nach Klason entsteht nämlich hierbei aus Chloressigsäure Rhodanessigsäure, $CO_2H.CH_2.SCN$, welche durch Wasseraufnahme leicht in Carbaminthioglycolsäure, $CO_2H.CH_2.S.CONH_2$, und dann in Thioglycolsäure übergeht. Die Versuche ergaben hier nicht auf einfache Weise Thioglycolverbindungen, förderten aber eine Reihe

---

[1]) Arch. Pharm. 237, 300—331.

interessanter Tatsachen zu Tage. — *Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetylurethane. Thiodiglycolyldiäthylurethan,*



kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, schmelzen bei 187°. *Thiodiglycolyldiisobutylurethan,*



Blättchen, Schmelzp. 127°. *Thiodiglycolyldiamylurethan,*



schmilzt bei 137,5°. Die beiden letzteren sind in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol ziemlich löslich. — *Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Chloracetylharnstoffe.* Die dargestellten Verbindungen sind *Thiodiglycolyldiharnstoff,*



und *Thiodiglycolyldimethylharnstoff,*



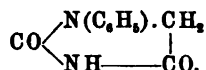
Beide sind in Wasser und Alkohol unlösliche, amorphe Pulver die sich, ohne zu schmelzen, zersetzen. — *Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylurethane.* Chloracetyläthylurethan wurde mit Rhodankalium in alkoholischer Lösung erwärmt und die abfiltrierte Lösung verdunstet. Aus dem Rückstande zieht Äther einen bei 86° schmelzenden, aus Ligroin in Nädelchen kristallisierenden Körper aus, der sich als *Isorhodanacetyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.NCS$, erwies. Der in Äther unlösliche Teil des Rückstandes ist normales *Rhodanacetyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.SCN$, läßt sich aus Alkohol umkristallisieren und schmilzt bei 174°. Die Isorhodanverbindung ist das primäre Produkt und verwandelt sich erst beim längeren Erhitzen in das normale Rhodanat. Das letztere liefert beim Verseifen mit Natronlauge Thioglycolsäure, $SH.CH_2.CO_2H$. Das Isorhodanacetylurethan löst sich in Natronlauge mit dunkel rotgelber Farbe, und die Lösung gibt beim Ansäuern reichlich Schwefelwasserstoff. Ähnlich wirkt Rhodankalium auf Chloracetylamylurethan ein. *Isorhodanacetylamylurethan*, $C_5H_{11}O.CO.NH.CO.CH_2.NCS$, schmilzt bei 58°, und *Rhodanacetylamylurethan*, $C_5H_{11}O.CO.NH.CO.CH_2.SCN$, bei 147°. Beim Erhitzen in verdünnt alkoholischer Lösung lagert sich die erstgenannte Ver-

bindung in die letztere um. — *Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylharnstoffe.* Wird Chloracetylharnstoff in alkoholischer Lösung mit Rhodankalium erhitzt, so bilden sich drei Produkte, die durch verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können, nämlich: 1. *Thiohydantoin*, *Allophansäureäthylester* und *Rhodanacetylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SCN$. Der letztgenannte ist fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser und liefert mit Natronlauge Thioglycolsäure. Die Reaktion ist so zu deuten, daß zunächst auch hier Isorhodanacetylharnstoff entsteht, welcher sich zum Teil in normalen Rhodanacetylharnstoff umlagert, während die Hauptmenge unter Abspaltung von Cyansäure und gleichzeitiger Umwandlung in Thiohydantoin,



übergeht. Die freigemachte Cyansäure vereinigt sich mit Alkohol zunächst zu Urethan und dieses mit einem zweiten Cyansäuremolekül zu Allophansäureester. Findet die Einwirkung zwischen Chloracetylharnstoff und Rhodankalium in wässeriger Lösung statt, so konnten als Reaktionsprodukte nur Thiohydantoin und Kohlensäure nachgewiesen werden. Der Prozeß verläuft hier wie in alkoholischer Lösung, nur bildet sich kein Rhodanacetylharnstoff und die sekundären Produkte sind andere, weil Wasser statt Alkohol zugegen ist. — *Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylmethylharnstoff.* Sowohl in alkoholischer als in wässeriger Lösung bildet sich Isorhodanacetylmethylharnstoff, welcher zum Teil eine Umlagerung in *Rhodanacetylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.SCN$, und zum Teil eine Spaltung in Thiohydantoin und Methylcarbonimid erfährt. Die erstgenannte Verbindung ist in kaltem Alkohol und Wasser so gut wie unlöslich und liefert, mit Natronlauge erwärmt, Thioglycolsäure. — *Einwirkung von Rhodankalium auf Chloracetylphenylharnstoff in wässeriger und alkoholischer Lösung.* Der *Chloracetylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2Cl$, aus Chloracetylchlorid und Phenylharnstoff gewonnen. kristallisiert aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Bei der Umsetzung mit Rhodankalium wurden als Produkte erhalten: Thiohydantoin, Diphenylharnstoff und Phenylurethan, sowie in geringer Menge *Rhodanacetylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.SCN$, ein lockeres, unlösliches und nicht schmelzbares Pulver. Diphenylharnstoff und Phenylurethan (in alkoholischer Lösung) sind sekundär aus Phenylcarbonimid entstanden. *Ht.*

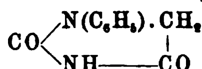
G. Frerichs und H. Beckurts. Über die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Chloracetylurethane und Chloracetylharnstoffe [1]. — Es gelang leicht, aus den Chloracetylderivaten der Harnstoffe die aromatischen Glycinylderivate zu erhalten, während die Chloracetylurethane gegen Amine sich scheinbar anders verhielten. Hierbei entstehen nämlich β-Hydantoine, z. B. mit Anilin β-Phenylhydantoin,



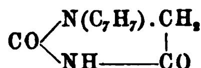
Erwärmt man aber nur kurze Zeit, so gelingt es indessen auch hier, als Zwischenprodukte Glycinylderivate der Urethane zu isolieren. Diese zerfallen aber bei weiterem Erhitzen in Alkohol und β-Hydantoine. — *Aromatische Glycinylderivate der Harnstoffe.* Dieselben werden aus den Chloracetylharnstoffen bei Einwirkung von Aminen auf dem Wasserbade und durch Umkristallisation aus Alkohol schön kristallisiert erhalten. *Phenylglycinylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, flache Nadeln, welche bei 176° schmelzen. *o-Tolylglycinylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$, wollige Nadeln, Schmelzp. 196°. Die entsprechende *p-Verbindung* schmilzt bei 178°. *p-Äthoxyphenylglycinylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, bei Anwendung von p-Phenetidin gewonnen, wollige Nadeln vom Schmelzp. 177°. *Methylphenylglycinylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$, glänzende Nadeln, Schmelzp. 200°. *Äthylphenylglycinylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.N(C_2H_5).C_6H_5$, Schmelzp. 200°. *Phenylglycinylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, aus Chloracetylmethylharnstoff und Anilin, Nadeln vom Schmelzp. 145°. *p-Äthoxyphenylglycinylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, Blättchen, Schmelzp. 170°. *Phenylglycinylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, aus Chloracetylphenylharnstoff und Anilin, wollige Nadeln vom Schmelzp. 160°. *o-* und *p-Tolylglycinylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$, schmelzen bei 175 bezw. 176°. *p-Äthoxyphenylglycinylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4OC_2H_5$, Schmelzp. 154°. *Phenylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, aus Chloracetyl-p-äthoxyphenylharnstoff und Anilin, schmilzt bei 162°. Die entsprechenden *o-* und *p-Tolylglycinylverbindungen* schmelzen bei 183 bezw. 172°. *p-Äthoxyphenylglycinyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, aus

[1]) Arch. Pharm. 237, 331—346.

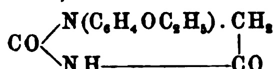
Chloracetyl-p-äthoxylphenylharnstoff und p-Phenetidin, Schmelzp. 162°. — *Aromatische β-Hydantoine.* Diese Verbindungen entstehen, wie schon erwähnt, beim Erhitzen der Chloracetylurethane mit aromatischen Aminen. Aus Chloracetyläthyl- und Chloracetylamylurethan wurde das schon bekannte *β-Phenylhydantoin*,



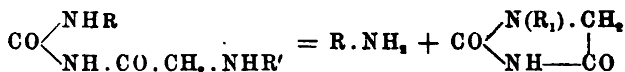
Schmelzp. 193 bis 194°, gewonnen. Bei Anwendung der Toluidine wurden erhalten *β-p-Tolyl-* und *β-o-Tolylhydantoin*,



Aus Alkohol kristallisiert das erstgenannte in Nadeln vom Schmelzp. 213°, das letztere in spießigen Kristallen, die bei 180° schmelzen. *β-p-Äthoxyphenylhydantoin*,



Schmelzp. 234°. Von den primär gebildeten Glycinylurethanen wurden folgende Verbindungen isoliert: *Phenylglycinylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_5$, Schmelzp. 80°, *o-* und *p-Tolylglycinylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_7H_7$, die gegen 120° bezw. 90 bis 100° unter Zersetzung schmelzen. *p-Äthoxyphenylglycinyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.NH.C_6H_4OC_2H_5$, Schmelzpunkt gegen 100°. Diese Glycinylderivate des Urethans lösen sich leicht in Alkohol und Äther, nicht in Wasser. Von Säuren werden sie aufgenommen, besitzen demnach basischen Charakter. Durch Natronlauge werden sie schon in der Kälte zu hydantoinsauren Salzen verseift, und auf dem Wasserbade unter Bildung von Alkohol und Hydantoinen zerlegt. Eine analoge Zersetzung erleiden auch die Glycinylverbindungen der Harnstoffe, es ist jedoch hierzu eine höhere Temperatur erforderlich. Es spaltet sich hierbei Ammoniak, Methylamin u. s. w. ab:



Dieser Spaltung sind nur die aus primären Aminen entstehenden Glycinylderivate fähig, nicht aber diejenigen, welche sich aus sekundären Aminen ableiten. Aus diesem Grunde konnten die sekundären Glycinylderivate der Urethane leicht gewonnen werden. *Methylphenylglycinyläthylurethan*, $C_2H_5O.CO.NH.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$, Schuppen, die bei 117° schmelzen. *Methylphenyl-*

glycinylisobutylurethan, $C_4H_9O.CO.NH.CO.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 103°. Diese Urethane lösen sich nicht, wie die primären, in verdünnten Säuren. Die aromatischen β-Hydantoine lassen sich auch gewinnen aus den Chloracetyl(phenyl)harnstoffen durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern mit Salzsäure. Es ist noch hinzuzufügen, daß die β-Hydantoine mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze der entsprechenden, im freien Zustande unbeständigen Hydantoinsäuren liefern. Das *p-äthoxyphenylhydantoinsaure Kalium*, $C_{11}H_{13}N_2O_3K$, wurde analysiert. *Ht.*

G. Frerichs und H. Beckurts. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetylharnstoffe und Chloracetylurethan[1]). — Die Chloracetylharnstoffe wurden mit Phenylhydrazin (2 Mol.) und Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle wurden abgesogen und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Die abfiltrierten Kristalle wurden mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei ein Teil derselben ungelöst zurückblieb (I), ein anderer Teil in Lösung ging und mit Ammoniak ausgefällt werden konnte (II). Aus den vom Reaktionsprodukte abfiltrierten, alkoholischen Mutterlaugen wurde noch ein dritter, nicht kristallisierender Körper erhalten, der noch nicht untersucht wurde. Die als II bezeichneten Produkte haben sich als unsymmetrische Phenylhydrazidoacetylderivate der Harnstoffe erwiesen. *a-Phenylhydrazidoacetylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.CO.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$, aus Chloracetylharnstoff und Phenylhydrazin, glänzende, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 188° schmelzen. Seine *Benzaldehydverbindung* schmilzt bei 219°. *a-Phenylhydrazidoacetylmethylharnstoff*, $CH_3.NH.CO.NH.CO.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$, Schmelzp. 185°. *Benzaldehydverbindung* schmilzt bei 238°. *a-Phenylhydrazidoacetylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 180°. *Benzaldehydverbindung*, Schmelzp. 177°. *a-Phenylhydrazidoacetyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH_2.N(NH_2).C_6H_5$, filzige Nadeln, welche bei 169° schmelzen. *Benzaldehydverbindung*, Schmelzp. 179°. — Die unter I bezeichneten Produkte sind ihrer Analyse und ihrem Verhalten nach als Derivate der *Phenylhydrazidoglyoxylsäure*, $C_6H_5.NH.N:CH.CO_2H$, und als durch spontane Oxydation der Derivate der a-Phenylhydrazidoessigsäure entstanden anzusehen. *Phenylhydrazinglyoxylylphenylharnstoff*, $C_6H_5.NH.CO.NH.CO.CH:N.NH.C_6H_5$, aus Chlor-

---

[1]) Arch. Pharm. 237, 346—358.

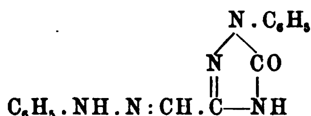
acetylphenylharnstoff, gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Schmelzp. 197°. *Phenylhydrazinglyoxylyl-p-äthoxyphenylharnstoff*, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.CH:N.NH.C_6H_5$, ähnlich dem vorgenannten, schmilzt bei 151°. Das in entsprechender Weise gewonnene Derivat aus Chloracetylmethylharnstoff ging verloren, die aus Chloracetylharnstoff und Urethan gewonnenen Körper waren identisch, und zwar besaß das Produkt die Zusammensetzung $C_{15}H_{18}N_5O$. Verfasser erklären die Bildung dieses Körpers aus Chloracetylurethan in der Weise, daß zunächst ein Derivat der Phenylhydrazidoessigsäure,



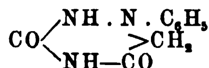
entsteht, welches durch Oxydation sofort in ein Derivat der Phenylhydrazinglyoxylsäure,



übergeht. Die Alkoholgruppe ist hier leicht abspaltbar, weshalb die Verbindung nicht, wie die oben erwähnten Phenylhydrazinglyoxylverbindungen, beständig ist, sondern, unter Abgabe von Alkohol und Ringschließung, mit einem zweiten Molekül Phenylhydrazin reagiert. Der entstandene Körper ist in folgender Weise zu formulieren:



und entspricht der von Andreocci[1]) aus Acetylurethan und Phenylhydrazin gewonnenen Verbindung. Aus Chloracetylurethan entsteht der Körper $C_{15}H_{13}N_5O$ in ähnlicher Weise unter Abspaltung von Ammoniak. Derselbe stellt gelbliche, bei 275° schmelzende, in Wasser und Alkohol sehr wenig lösliche Nadeln dar. — Schließlich erwähnen Verfasser, daß α-Phenylhydrazidoacetylharnstoff bei 200° in Ammoniak und *Glycolylphenylsemicarbazid* oder *n-Phenyldiketotetrahydro-α-triazin*:

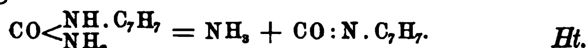


zerfällt. Dasselbe kristallisiert in Octaëdern vom Schmelzp. 229°. *Ht.*

Oechsner de Coninck. Über die Oxydation einiger Harnstoffe[2]). — Die betreffenden Verbindungen wurden mit einer konzentrierten Lösung von neutralem Kaliumchromat übergossen, mit

[1]) JB. f. 1889, S. 667. — [2]) Compt. rend. 128, 365—366.

Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Aus *Harnstoff* wurde hierbei Kohlensäure und wenig Stickstoff erhalten. *Sulfoharnstoff* lieferte Sulfocyansäure und Disulfocyansäure und außerdem Ammoniumsulfat und Kohlensäure. *Phenylsulfoharnstoff* und *Diphenylsulfoharnstoff* lieferten Kohlendioxyd, welches frei von Stickstoff war. *Methylharnstoff* gab gleichfalls stickstofffreie Kohlensäure, *Phenylharnstoff* außerdem Sulfanilsäure und ein wenig Benzonitril. *Diphenylharnstoff* ist beständiger als die vorgenannten, liefert aber auch Kohlensäure. Unter den Oxydationsprodukten des *Benzylharnstoffs* wurden Ammoniumsulfat und in geringer Menge Benzylcarbimid nachgewiesen:



$$CO<^{NH.C_7H_7}_{NH_2} = NH_3 + CO:N.C_7H_7.$$

Ht.

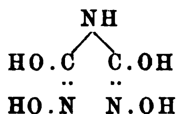
A. Jouve. Über eine Bildungsweise der Harnstoffe [1]). — Erhitzt man eine Lösung von Kohlenoxyd in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung fünf bis sechs Stunden auf 105°, so bildet sich *Harnstoff* nach den Gleichungen:

$$1.\ CO + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2,$$
$$2.\ Cu_2Cl_2 + H_2 = 2HCl + Cu_2.$$

Wie Ammoniak scheinen auch die Amine zu reagieren. Aus Anilin erhielt Verfasser unter gleichen Bedingungen *Diphenylharnstoff* vom Schmelzp. 227°. *Ht.*

S. Salaskin. Über die Umwandlung der Amidofettsäuren in Harnstoff durch die Leber der Säugetiere [2]). — *Harnstoff* wird nach Untersuchungen des Verfassers aus Amidofettsäuren gebildet, wenn Glycocoll, Leucin und Asparaginsäure im Blute durch die ausgeschnittene Leber von Hunden zirkulieren. *Gthr.*

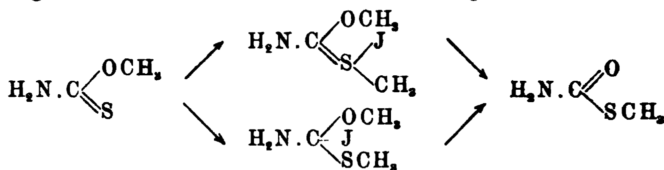
Eug. Bamberger und Jens Müller. Über die Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl [3]). — Die Hoffnung, durch Einwirkung von Stickstoffperoxyd auf Quecksilbermethyl zu den noch unbekannten Diazoniumsalzen der Fettreihe zu gelangen, wurde nicht erfüllt. Dagegen wurde hierbei eine prächtig kristallisierende Säure von der Zusammensetzung $C_2N_3O_4H_5$ von enormer Zersetzlichkeit erhalten. Die Lebensdauer dieser Verbindung betrug meist nur eine halbe Stunde. Verfasser betrachten dieselbe als das *Dioxim einer Imidodicarbonsäure* oder *Imidodihydroxamsäure*,



[1]) Compt. rend. 128, 114—115. — [2]) Arch. des Sc. biolog. St. Pétersb. 5, 483—500. — [3]) Ber. 32, 3546—3554.

Um den Körper zu gewinnen, wird eine Lösung von 2 g Stickstoffperoxyd in 5 g Äther in eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Lösung von 5 g Quecksilbermethyl in 20 g Äther eingetröpfelt. Jede Feuchtigkeit muß abgehalten werden. Es scheiden sich weiße Nadeln aus, die, wenn sich Gasentwickelung bemerkbar macht, möglichst rasch abfiltriert und mit trockenem Äther gewaschen werden. Die Analyse machte große Schwierigkeiten, jedoch konnte die angeführte Zusammensetzung festgestellt werden. 50 Darstellungen waren hierzu nötig. Das Imidodicarbonsäureoxim bildet seideglänzende, verfilzte, geruchlose Nadeln, welche sich in Äther wenig, in kaltem Wasser ziemlich leicht mit stark saurer Reaktion auflösen. Bisweilen zersetzt sich der Körper momentan bei Berührung mit dem Finger oder einer Messerspitze. In Alkalien lösen sich die farblosen Kristalle hellgelb auf, beim Ansäuern wird die Lösung himmelblau, indem eine, in Äther lösliche, pseudonitrolartige Substanz entsteht. Durch Mineralsäuren wird das Oxim unter Bildung von Ameisensäure, Stickoxydul, Hydroxylamin, Kohlendioxyd, Spuren von Kohlenoxyd, sowie Ammoniak zerlegt. Eine der oben genannten, pseudonitrolartigen Substanz sehr ähnliche, bei 80° schmelzende Substanz wurde erhalten, wenn Stickstofftetroxyd auf Formoxim einwirkt. Unter Umständen entsteht hierbei ein anderer Körper vom Schmelzp. 120°, welcher sich als *Formoximnitrat*, $(CH_2:N.OH)_3.HNO_3$, erwies. *Ht.*

H. L. Wheeler und Bayard Barnes. Über die Umlagerung der Thioncarbaminsäureester[1]). — Die Thioncarbaminsäureester lassen sich durch Einwirkung von Alkylhaloiden in die isomeren Thiolverbindungen umlagern. In den ersteren ist die Alkylgruppe an Sauerstoff, in den letzteren an Schwefel gebunden. Die Umlagerung kann in zweierlei Weise vor sich gehen:



Die Versuche, in ähnlicher Weise Ester der Sulfinsäuren in Sulfone und Alkylsulfite in Ester der Alkylschwefelsäuren umzulagern, waren nicht von Erfolg begleitet. *Methylthiolcarbamat*, $NH_2.CO.SCH_3$, bildet sich sowohl aus Methyl- wie Äthylthioncarbamat beim Vermischen mit Methyljodid. Die schon früher von Blankenhorn[2])

---

[1]) Amer. Chem. J. 22, 141—151. — [2]) JB. f. 1877, S. 516.

aus Sulfocyankalium, Methylalkohol und Salzsäure gewonnene Verbindung schmilzt bei 107 bis 108°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Mit Anilin erhitzt, liefert sie Mercaptan, Ammoniak und Diphenylharnstoff. Das genannte *Äthylthioncarbamat*, $NH_2 . CS . OC_2H_5$, schmilzt bei 40 bis 41° und liefert bei Einwirkung von Äthyljodid das isomere *Äthylthiolcarbamat*, $NH_2 . CO . SC_2H_5$, silberweiße Platten, die denselben Schmelzpunkt wie die Methylverbindung (107 bis 108°) besitzen. *Isopropylthiolcarbamat*, $NH_2 . CO . SC_3H_7$, aus Isoamylthioncarbamat beim Erhitzen mit Isopropyljodid, schmilzt bei etwa 125°. *Isobutylthioncarbamat*, $NH_2 . CS . OC_4H_9$ (Schmelzp. 51 bis 53°), lagert sich erst beim Erhitzen auf 120° mit Isobutyljodid in *Isobutylthiolcarbamat*, $NH_2 . CO . SC_4H_9$, um. Dasselbe schmilzt bei 102 bis 103°. Unter gleichen Umständen erfolgt die Umlagerung des öligen Isoamylthioncarbamats in *Isoamylthiolcarbamat*, $NH_2 . CO . SC_5H_{11}$, vom Schmelzp. 112 bis 113°. Wird Äthylthioncarbamat mit Äthylenbromid erwärmt, so reagieren beide Halogenatome gleichzeitig unter Bildung von *Thiocarbaminsäureäthylenester*, $NH_2 . CO . S . CH_2 . CH_2 . S . CO . NH_2$, ein kristallinisches, in gewöhnlichen Solventien schwer lösliches Pulver. *Ht.*

O. Wallach. Über substituierte Cyanamide und Thiocarbamide[1]). — Die bis jetzt erst wenig bekannten, ganz substituierten Cyanamide lassen sich leicht durch Einwirkung von Bromcyan auf eine ätherische Lösung von sekundären Basen erhalten. Unter Mitwirkung von Sämann wurden folgende Verbindungen dargestellt: *Cyandimethylamin*, $CN . N(CH_3)_2$, Öl, Siedep. 52° bei 14 mm Druck. *Cyandiäthylamin*, $CN . N(C_2H_5)_2$, Öl, Siedep. 68° bei 10 mm Druck. *Cyandipropylamin*, $CN . N(C_3H_7)_2$, Öl, Siedep. 88 bis 90° bei 10 mm Druck. *Cyandiamylamin*, $CN . N(C_5H_{11})_2$, Öl, Siedep. 130 bis 132° bei 10 mm Druck. *Cyanpiperidin*, $CN . NC_5H_{10}$, Öl, Siedep. 102° bei 10 mm Druck. *Cyandibenzylamin*, $CN . N(C_7H_7)_2$, bei 54° schmelzende Kristalle. *Cyanmethylanilin*, $CN . N(CH_3)(C_6H_5)$, Schmelzp. 28°. Diese Cyanamide zeigen keine Neigung zur Polymerisation. Durch Sättigen ihrer alkoholischen Lösungen mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff gehen sie leicht in schön kristallisierende Thioharnstoffe über. Einige dieser Thioharnstoffe sind bereits früher[2]) und zwar aus den rhodanwasserstoffsauren Aminen dargestellt worden. Die Umlagerung erfolgt hier schwer und die gebildeten Thioharnstoffe lassen sich

---

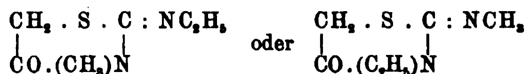
[1]) Ber. 32, 1872—1875. — [2]) JB. f. 1884, S. 665; f. 1891, S. 712; f. 1893, S. 973.

schlecht isolieren. Wohl aus diesem Grunde sind die Angaben von Spica und Carrara[1]) über einige unsymmetrische Thioharnstoffe der Fettreihe ganz irrtümlich. Verfasser hat folgende Schmelzpunkte bestimmt:

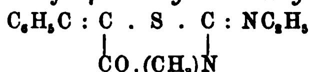
$CS<^{NH_2}_{N(CH_3)_2}$	158 bis 159°	$CS<^{NH_2}_{NC_5H_{10}}$	128°
$CS<^{NH_2}_{N(C_2H_5)_2}$	101 bis 102°	$CS<^{NH_2}_{N(C_7H_7)_2}$	139 bis 140°
$CS<^{NH_2}_{N(C_3H_7)_2}$	67°	$CS<^{NH_2}_{N(CH_3)(C_6H_5)}$	106 bis 107°
$CS<^{NH_2}_{N(C_5H_{11})_2}$	63 bis 64°		

Bei den aliphatischen Verbindungen sinken die Schmelzpunkte mit steigendem Molekulargewicht. Durch den Eintritt der Cyangruppe wird der basische Charakter der Amine stark herabgedrückt. *Ht.*

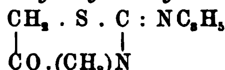
Rudolf Andreasch. Über einige Thioharnstoffderivate[2]). — Über diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahre berichtet worden[3]). Nachzutragen sind noch folgende Verbindungen. *Methyläthylthiohydantoin*,



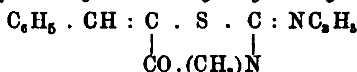
entsteht aus Methyläthylthioharnstoff und Chloressigsäure, in heißem Wasser, Alkohol und Aceton lösliche weiße Nadeln vom Schmelzp. 44°, gibt mit Benzaldehyd *β-Benzylidenmethyläthylthiohydantoin*,



in heißem Wasser und Alkohol lösliche, grünlichweiße Nadeln vom Schmelzp. 89°. *Methylallylthiohydantoin*,



aus Methylallylthioharnstoff und Chloressigsäure, farbloses Öl, gibt mit Benzaldehyd *β-Benzylidenmethylallylthiohydantoin*,

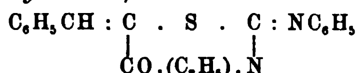


gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 78°, löslich in heißem Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. Aus dem ent-

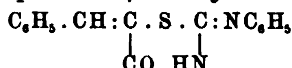
---

[1]) JB. f. 1891, S. 1091. — [2]) Jahresber. d. k. k. Staatsoberrealschule im 18. Bezirk, Wien, S. 1—8; Ref. Chem. Centr. 70, 804—806. — [3]) JB. f. 1898, S. 1443.

sprechenden Thiohydantoin und Benzaldehyd entsteht *β-Benzylidenallylphenylthiohydantoin*,



gelblichweiße, in Wasser sehr wenig, in Alkohol lösliche kurze Prismen vom Schmelzp. 106°. *β-Benzyliden-n-phenylthiohydantoin*,



aus Phenylthiohydantoin und Benzaldehyd, in Alkohol und Äther wenig, in Wasser unlösliches körnig-kristallinisches Pulver, schmilzt bei ungefähr 201°. *Benzylsulfhydrylzimtsäure*, $C_6H_5.CH:C(SC_7H_7).COOH$, aus Sulfhydrylzimtsäure und Benzylchlorid, Nädelchen vom Schmelzp. 109°, leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. *Gthr.*

Emil Wörner. Beiträge zur Kenntnis des Kreatinins [1]. — Johnson hat auf Grund seiner Untersuchungen die Ansicht ausgesprochen, daß die aus Harn, Muskel oder Kreatin erhaltenen Kreatinine verschiedene Isomere darstellen, welche ineinander übergeführt werden können. Verfasser weist in der vorliegenden Abhandlung nach, daß diese Behauptung irrig ist. Seine Resultate stimmen wesentlich mit denen von Toppelius und Pommerehne [2] überein. Aus kaltgesättigten Lösungen von salzsaurem Kreatinin kristallisieren beim langsamen Verdunsten Kristalle mit 1 Mol. Wasser heraus. Aus heißen Lösungen werden stets wasserfreie Kristalle erhalten. Aus kaltgesättigten, wässerigen Kreatininlösungen erhält man neben wasserfreien Kristallen sehr häufig große Tafeln oder Prismen mit 2 Mol. Wasser. Die Platindoppelsalze, Goldsalze und Pikrate der Kreatinine, des Fleischextraktkreatinins und des Kreatinins aus Harn-, Muskel- und Fleischextraktkreatin, erwiesen sich als identisch. Die Schmelzpunkte der drei Salze liegen bei 220 bis 225°, 170 bis 174° und 212 bis 213°. Auch die Behauptung Johnsons, daß in dem Muskel nur Kreatinin, kein Kreatin vorkommt, hat sich als irrig erwiesen. *Ht.*

A. Kossel und Fr. Kutscher. Über das Histidin [3]. — I. Über das optische Drehungsvermögen des Histidins. Von A. Kossel. Das *Histidin* ist nicht, wie Hedin angegeben hat, optisch inaktiv, sondern linksdrehend, während seine Salze rechts-

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 27, 1—13; vergl. JB. f. 1898, S. 1454. — [2] JB. f. 1896, S. 918. — [3] Zeitschr. physiol. Chem. 28, 382—387.

drehend sind. Es verhält sich in dieser Hinsicht wie das Nicotin. Durch Zusatz von Salzsäure zur Lösung des *Monochlorids* und *Dichlorids* wird die Drehung erhöht. Es erklärt sich dies wohl dadurch, daß bei kleineren Säuremengen eine teilweise hydrolytische Spaltung vorhanden ist. Hedin hat nur das Monochlorid untersucht, im übrigen hat ihm aber derselbe Körper vorgelegen wie dem Verfasser. Es geht dies auch aus der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunktserhöhung hervor, für welches Hedin 155,4, Kossel 156,3 und 156,6 fand, während es sich berechnet zu 155. Mit Salpetersäure liefert das Histidin ein gut kristallisierendes Nitrat $C_6H_9N_3O_2 . 2HNO_3$, das gut kristallisierende Doppelsalze mit Platinchlorid und Silbernitrat bildet. — II. Über Histidindichlorid. Von Fr. Kutscher. Das *Histidindichlorid* wurde hergestellt aus salzsauren Histidinverbindungen, die aus den Spaltungsprodukten der Handelsgelatine gewonnen waren. Die Histidinverbindungen wurden in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 heiß aufgelöst, die Salzsäure wurde im Exsiccator langsam verdunstet. Der Rückstand wurde noch zwei- bis dreimal der gleichen Behandlung unterworfen und endlich in verdünnter Salzsäure, in der er leichter löslich ist als in konzentrierter, aufgenommen. Das Histidindichlorid schied sich beim Verdunsten der Säure in großen, glashellen Tafeln aus; es besitzt kein Kristallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 231 bis 233°. Man erhält es auch durch Ausfällung aus der konzentrierten, salzsauren Lösung mittels Alkoholäther. Kristallographische Einzelheiten sind der Abhandlung beigegeben. *Smdt.*

D. Lawrow. Über die Spaltungsprodukte des Histons von Leucocyten[1]). — *Histon*, das nach der Kosselschen Methode aus Thymusdrüsen hergestellt worden war, wurde am Rückflußkühler mit Zinn und Salzsäure gekocht und lieferte dabei zu ungefähr 25 Proz. seines Gewichtes die drei Hexonbasen *Histidin*, *Arginin* und *Lysin*; der größere Teil der Zersetzungsprodukte fällt auf das Arginin. Das Histidin wurde in Form eines Baryumdoppelsalzes von der Zusammensetzung $(C_6H_9N_3O_2 . 2HCl)_2 . BaCl_2 . 2H_2O$ und mit dem Schmelzp. 219 bis 222° gewonnen. Vom Arginin wurde das salpetersaure Kupferdoppelsalz hergestellt, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2 Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. Das Argininnitrat und die freie Base sind beide rechtsdrehend; ebenso verhielt sich ein aus dem Nitrat hergestelltes Argininmonochlorid, das mit $^1/_2$ Mol. Wasser kristallisierte. Lysinchlorid, $C_6H_{14}N_2O_2 . 2HCl$, begann bei 194 bis 195°

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 388—398.

zu schmelzen; bei 200 bis 202° entwickelten sich Gasbläschen. Es drehte ebenso wie das Carbonat nach rechts. Durch Einwirkung von Salzsäure wird das Drehungsvermögen bedeutend erhöht, durch Erhitzen mit Barythydrat allmählich verringert. Das Lysinpikrat löst sich bei 21 bis 22° zu 0,54 Proz. in Wasser. *Smdt.*

D. Lawrow. Über Benzoylierung der Hexonbasen[1]). — Die ungereinigten Benzoylverbindungen des *Lysins* und des *Arginins* sind bei Gegenwart kleiner Mengen von Salzsäure in Äther leicht, in Petroläther schwer löslich. Die Benzoylierung wird nach der Schotten-Baumannschen Methode mit einem großen Überschuß von Benzoylchlorid und ohne starke Erhitzung ausgeführt. Die abgekühlte Lösung wird mit der vier- bis fünffachen Menge Petroläther versetzt, dann wird 10 proz. Salzsäure zugefügt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Die klebrige, mit Hilfe von Wasser leicht von den Wandungen ablösbare Fällung wird zuerst mit heißem Wasser, dann mit Äther ausgezogen. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser erhält man die Verbindung in kleinen, gut ausgebildeten Nadeln. Bei dem Lysin betrug die Ausbeute 90 Proz. *Smdt.*

E. Schulze und E. Winterstein. Nachweis von Histidin und Lysin unter den Spaltungsprodukten der aus Koniferensamen dargestellten Proteïnsubstanzen[2]). — Unter den Spaltungsprodukten, welche die aus Fichtensamen nach dem Ritthausenschen Verfahren dargestellte Proteïnsubstanz beim Erhitzen mit Salzsäure liefert, konnte neben *Arginin* auch *Histidin* und *Lysin* nachgewiesen werden. Das gleiche gilt für die Spaltungsprodukte der aus dem Samen der Seekiefer (Pinus maritima) dargestellten Proteïnsubstanz. Aus etwa 300 g Proteïnsubstanz konnten 3 g Histidinchlorid, 19 g Argininnitrat und 3 g unreines Lysinpikrat gewonnen werden. *Smdt.*

E. Schulze. Über das Vorkommen von Histidin und Lysin in Keimpflanzen[3]). — In den Kotyledonen zwei bis drei Wochen alter, etiolierter Keimpflanzen von Lupinus luteus konnte neben *Arginin* auch *Histidin* und *Lysin* nachgewiesen werden. Die zerkleinerten Kotyledonen wurden zunächst durch Ausziehen mit heißem 95 proz. Alkohol von Cholin befreit, dann mit heißem Wasser behandelt. Der wässerige Auszug wurde nach Ausscheidung der durch Gerbsäure und durch Bleiessig fällbaren Substanzen in der bekannten Weise weiter auf die Basen ver-

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 585—586. — [2]) Daselbst, S. 459—464. — [3]) Daselbst, S. 465—470.

arbeitet. 560 g lufttrockene Kotyledonen lieferten 45 g Argininnitrat, 2,5 g Histidinchlorid und 1 g Lysinpikrat. In den genannten Keimpflanzen sind nunmehr im ganzen acht Stickstoffverbindungen nachgewiesen worden, die man als Produkte des Eiweißumsatzes betrachten kann: Asparagin, Leucin, Amidovaleriansäure, Tyrosin, Phenylalanin, Arginin, Histidin und Lysin. *Smdt.*

E. Schulze und E. Winterstein. Über die Konstitution des Arginins [1]. — Verfasser [2] haben die Annahme ausgesprochen, daß dem *Arginin* die Guanidinformel: $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ zukomme. Die Richtigkeit dieser Vermutung ist jetzt durch Synthese der Base aus Ornithin und Cyanamid bewiesen worden. Eine unter Luftabschluß filtrierte Lösung von Ornithin (aus Ornithursäure) wurde mit 1 Mol. Cyanamid und einigen Tropfen Barytwasser versetzt und über Schwefelsäure eingedunstet. Das aus dem Rückstande gewonnene Kupferargininnitrat zeigte die Zusammensetzung $(C_6H_{14}N_4O_2)_2, Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$, und die charakteristischen Eigenschaften dieses Salzes. Das durch Zersetzen desselben erhaltene Nitrat der Base besaß die Eigenschaften des Argininnitrats. Die Ausbeute an Arginin betrug nur 15 Proz. Die Synthese gibt keinen Aufschluß über die Stellung der Amidogruppen. Daß diese α, δ-ständig sind, ergibt sich indessen aus Ellingers [3] Versuchen über die Bildung von Putrescin aus Ornithin, sowie aus Verfassers Beobachtung, daß *Pyrrolidin*, wenn auch in geringer Menge, sich bei der trockenen Destillation des salzsauren Ornithins bildet. *Ht.*

Wl. Gulewitsch. Über das Arginin [4]. — Bei der immer mehr zunehmenden Bedeutung des Arginins war es von Interesse, die Verbindungen desselben genauer kennen zu lernen. Verfasser hat gefunden, daß das vegetabilische Arginin von dem tierischen verschieden ist und bezeichnet das erstgenannte als *φ-Arginin* (Phytoarginin), das letztere als *ζ-Arginin* (Zooarginin). Das vom Verfasser angewandte Material wurde aus Häringstestikeln bereitet. Aus 1000 g feucht ausgewaschenen Testikeln wurden 7,7 g freies Arginin gewonnen. Dasselbe, aus dem Silbersalz der Base durch Schwefelwasserstoff freigemacht, bildet rosettenförmige Drusen von zugespitzten Tafeln und dünnen Prismen, die sich bei 207 bis 207,5° zersetzen. Die Base hat einen schwach bitterlichen Geschmack und keinen Geruch. Die Molekulargewichtsbestimmungen führten zur Formel $C_6H_{14}N_4O_2$. *Argininchlorid*, $C_6H_{14}N_4O_2, HCl + H_2O$, ist in

[1]) Ber. 32, 3191—3194. — [2]) JB. f. 1898, S. 1420. — [3]) JB. f. 1898, S. 1406. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 178—215.

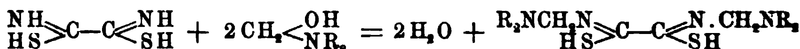
heißem 85 proz. Alkohol schwerer löslich als in kaltem Alkohol. Das von Schulze und Steiger[1]) untersuchte Phytoarginin kristallisiert wasserfrei. Als spezifisches Drehungsvermögen seines Präparates fand Verfasser $[\alpha]_D = +10{,}7^0$, während die Bestimmungen von Schulze und Steiger $+33{,}13^0$ ergaben (siehe Berichtigung unten). *Argininnitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + {}^1/_2 H_2O$, durch Zersetzen von Argininsilbernitrat resp. -kupfernitrat bereitet, kristallisiert aus heißen wässerigen Lösungen in mikroskopischen Nadeln. Auch hier glaubte Verfasser einen beträchtlichen Unterschied im spezifischen Drehungsvermögen seines Arginins und des Phytoarginins nachgewiesen zu haben. *Saures Argininnitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2, 2HNO_3$, bildet sich bei Gegenwart eines großen Überschusses von Salpetersäure, und kristallisiert in warzenförmigen Drusen oder schuppenartigen Massen von dünnen Täfelchen. Schmelzp. 144,5 bis 145°. *Argininsulfat*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2, H_2SO_4$, aus Argininkupfersulfat, zeigt keine Neigung zur Kristallisation. *Argininphosphorwolframat*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_3, 2H_3PO_4, 24WO_3 + 10H_2O$, pulveriger Niederschlag. Die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes wurden eingehend untersucht. *Argininkupfernitrat*, $(C_6H_{14}N_4O_2)_2, Cu(NO_3)_2 + 3{}^1/_2 H_2O$, Aggregate von dunkelblauen Nadeln oder Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 1,05 Tle. des Salzes. *Argininquecksilberchlorid*, amorpher Niederschlag. *Saures Argininsilbernitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2 . HNO_3 + AgNO_3$, gut ausgebildete, nadelförmige Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5 bis 16° 13,75 Tle. Salz. Die Lösungen bleiben beim Erkalten leicht übersättigt. Das spezifische Drehungsvermögen, auf Argininnitrat berechnet, ist $+9{,}61^0$. Schmelz- und Zersetzungspunkt etwa 180°. *Basisches Argininsilbernitrat*, $C_6H_{14}N_4O_2, AgNO_3 + {}^1/_2 H_2O$, aus dem sauren Salz durch Barytwasser bereitet, kristallisiert in Aggregaten von kurzen und dicken Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16 bis 16,5° 1,13 Tle. Salz. *Argininsilber*, $3C_6H_{12}Ag_2N_4O_2, H_2O + C_6H_{11}Ag_3N_4O_2, H_2O$, wird erhalten aus saurem oder basischem Argininsilbernitrat mit so viel Silbernitrat, daß auf 1 Mol. Arginin 2 Mol. Nitrat vorhanden sind, und Zufügen von Baryum- oder Natriumhydroxyd. Amorpher Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. Eigenschaften und Verhalten des Salzes werden ausführlich beschrieben. *Dibenzoylarginin*, $C_6H_{12}N_4O_2(C_7H_7O)_2$, nach Baumann-Schottens Methode gewonnen und durch Salzsäure ausgeschieden, kristallisiert aus heißem Wasser in mikroskopischen Nadeln und rhombischen Tafeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

[1]) JB. f. 1886, S. 1810.

Schmilzt unter schwacher Zersetzung bei 217,5 bis 218°. Zeigt große Ähnlichkeit mit der Ornithursäure. Verfasser schließt aus seinen Untersuchungen, daß pflanzliches und tierisches Arginin nicht identisch, sondern isomer sind und betrachtet dieselben als stereoisomer. Die Hauptunterschiede sind: 1. der verschiedene Kristallwassergehalt der Chloride und 2. das verschiedene Drehungsvermögen. Beide drehen rechts, aber φ-Arginin dreimal stärker als ζ-Arginin. *Ht.*

Wl. Gulewitsch. Nachtrag zu meiner Mitteilung über das Arginin [1]. — In der vorstehend referierten Abhandlung wurde auf eine bedeutende Verschiedenheit im Drehungsvermögen des pflanzlichen und des tierischen *Arginins* hingewiesen. Nach einer brieflichen Mitteilung von Schulze bezieht sich dessen Angabe über die Drehung des pflanzlichen Arginin nicht, wie Verfasser angenommen hat, auf die berechneten Kreisgrade, sondern auf die direkt abgelesenen Zahlen der Ventzkeschen Rohrzuckerskala. Für Argininnitrat ($c = 10$ Proz.) berechnet sich dann $[\alpha]_D = +9,95$ und für Argininchlorid ($c = 8$ Proz.) $+11,45$, welche Zahlen mit dem vom Verfasser gefundenen nahe übereinstimmen. Hierdurch fällt der Grund für die Annahme zweier rechtsdrehenden Arginine hinweg. *Ht.*

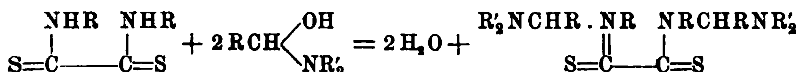
O. Wallach. Über Kondensationsprodukte aus Rubeanwasserstoff, Aldehyden und sekundären Basen [2]. — *Rubeanwasserstoff*, Aldehyde und sekundäre Basen reagieren aufeinander nach der Gleichung: $(CNHSH)_2 + 2\,RCHO + 2\,R'_2NH = 2\,H_2O + (CNSH.CHR.NR'_2)_2$. Die Anwesenheit der SH-Gruppen in den neuen Verbindungen ergibt sich aus ihrer Fähigkeit, Bleisalze zu liefern. Der Verlauf der Reaktion am Formaldehyd, der, wie schon Henry gefunden hat, an sekundäre Amine addiert, wird durch folgende Strukturbilder wiedergegeben:



Primäre Basen geben *nicht* diese Reaktion, da sie mit Aldehyden unter Wasserabspaltung in Verbindungen übergehen, welche auf Rubeanwasserstoff nicht mehr einwirken können. Die neuen Kondensationsprodukte zerfallen unter Wasseraufnahme sehr leicht wieder in ihre Komponenten und werden am besten in Chloroformlösung dargestellt. Es werden beschrieben die Verbindungen aus Rubeanwasserstoff und Piperidin mit Formaldehyd (Schmelzp.

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 368—369. — [2]) Nachr. d. Königl. Ges d. Wissensch., math.-phys. Kl., Göttingen 1899, Heft 2, S. 7—10.

143°), mit Acetaldehyd (Schmelzp. 90°), mit Valeraldehyd (Schmelzp. 119°) und mit Benzaldehyd (Schmelzp. 110,5°); ferner die Verbindungen aus Rubeanwasserstoff und Monomethylanilin mit Formaldehyd (Schmelzp. 139°) und mit Benzaldehyd (Schmelzp. 154°); ebenso die Verbindungen aus Rubeanwasserstoff und Formaldehyd mit Monoäthylanilin (Schmelzp. 107°) und mit Dibenzylamin (Schmelzp. 123°). Alle Verbindungen sind gelb bis rot gefärbt. Die Kondensationsprodukte aus Rubeanwasserstoff und den aliphatischen Aminen mit Formaldehyd und Valeraldehyd sind rote Öle, mit Benzaldehyd kristallinische Verbindungen (mit Diäthylamin, Schmelzp. 165°, mit Divalerylamin, Schmelzp. 160°). Die Bleisalze entstehen mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung. — Auch die substituierten Thiooxamide reagieren mit Aldehyden und sekundären Aminen in analoger Weise:



Die hier entstehenden Kondensationsprodukte bilden im Gegensatz zu den aus Rubeanwasserstoff gewonnenen *keine* Bleisalze (Fehlen der SH-Gruppe). Es wurden dargestellt die Verbindungen aus Dimethylthioxamid, Formaldehyd mit Monomethylanilin (Schmelzp. 141°) und mit Monoäthylanilin (Schmelzp. 108°); ferner die aus Diäthylthiooxamid, Formaldehyd und Methylanilin (Schmelzp. 134°). Aromatische Thiooxamide traten *nicht* in Reaktion. *Kühn.*

Hugo Schiff. Über Methylenasparagine[1]). — Asparagin löst sich in Formaldehydlösung auf und alsbald erstarrt die Lösung zu einer feinpulverigen Masse von *Dimethylenasparagin*, $C_4H_4(CH_2)_2N_2O_3, H_2O$. Dasselbe bildet ein amorphes, in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver. In verdünnten Alkalien ist es leicht löslich und zersetzt auch die Alkalicarbonate. Seine *Kupferverbindung* besitzt die Formel $[C_4H_3(CH_2)_2N_2O_3]_2Cu + 1^1/_2 H_2O$. An der Luft und über Schwefelsäure verliert es Formaldehyd, wobei zunächst *Sesquimethylenasparagin*, $CH_2[C_4H_5(CH_2)N_2O_3]_2$, und schließlich *Monomethylenasparagin*, $CO_2H.CH(N:CH_2).CH_2.CO.NH_2$, entsteht, welches letztere auch direkt aus Asparagin gewonnen werden kann. Es kristallisiert in farblosen Schuppen oder Warzen, welche in warmem Wasser leicht, in kaltem weit weniger löslich sind. Daß die Methylengruppe in das dem Carboxyl benachbarte Amid eingetreten ist,

[1]) Ann. Chem. 310, 25—44; Gazz. chim. ital. 29, II, 285—303; Chemikerzeit. 23, 20—21.

ergibt sich daraus, daß die Verbindung eine starke einbasische Säure ist. Die Säurefunktion des Carboxyls ist nicht mehr durch innere Salzbildung neutralisiert. Das Methylenasparagin ist stark linksdrehend und zwar wurde $[\alpha]_D = -47,76^0$ und $-47,39^0$ gefunden, also ist die Molekularrotation neunmal größer als die des Asparagins. Durch alkoholische Salzsäure wird es in salzsaures *Monoäthylaspartat* übergeführt. — Das α-Asparagin reagiert auch mit Formaldehyd, wie aus der zunehmenden Acidität desselben bei Zusatz des Aldehyds zu seiner Lösung ersichtlich ist. Homoasparagin liefert *Methylenhomoasparagin*, $NH_2.CO.CH_2.C(CH_3)(N:CH_2).CO_2H, H_2O$, eine kristallinische, in Wasser lösliche einbasische Säure. Auch bei Dimethyl-α-asparagin bedarf es zum Nachweis der Monobasicität des Zusatzes von Formaldehyd, während Methyl-α-asparagin ohnedem eine einbasische Säure ist. Dieses verliert aber bei Zusatz von Formaldehyd die Befähigung zur Biuretreaktion. Auf Zusatz von Formaldehyd zu Glutamin, einem wirklichen Homologen des β-Asparagins, tritt scharfe Abtrennung der Basen- und Säurefunktion ein. Das *Methylenglutamin*, eine in Wasser leicht lösliche kristallinische Verbindung, erfordert zur Neutralisation 1 Mol. Alkali. Die Methode, mit Formaldehyd in Amidosäuren die Basenfunktion von der Säurefunktion zu trennen, hat sich auch bei anderen Verbindungen bewährt. *Ht.*

Analyse des Harns.

Ch. Bouchard. Versuch der Kryoskopie der Harne[1]. — Beim Stoffwechsel wird das große Eiweißmolekül in zahlreiche kleinere Moleküle, wie z. B. Harnstoff, gespalten, neben diesen können sich aber in wechselnden Mengen andere größere Moleküle finden, wie Kreatinin, Harnsäure, Urobilin, ein Ptomain; je vollständiger der Stoffwechsel, desto spärlicher finden sich diese letzteren. Das Kochsalz verläßt den Organismus unverändert, so wie es in denselben gelangt; alle anderen Harnbestandteile, mineralischer wie organischer Natur, sind das Resultat einer Zerstörung großer Moleküle, wobei kleinere Moleküle auftreten; das mittlere Molekulargewicht wird bei vollständigerem Stoffwechsel kleiner sein als bei schwachem. Bouchard hat versucht, dieses mittlere Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege zu bestimmen. Durch Bestimmung der gelösten festen Stoffe, des Kochsalzes und des

[1]) Compt. rend. 128, 64—67.

Gefrierpunktes erlangt man die Daten, welche zur Berechnung des mittleren Molekulargewichts nach dem Ausdruck KP/C dienen, worin P das Gewicht der im Harne enthaltenen verarbeiteten Substanz, C den Gefrierpunkt, K die Konstante 18,5 bedeutet. Beim Menschen im normalen Zustande ist das mittlere Molekulargewicht 62 bis 63, selten steigt es bis 68, bei fast allen Krankheiten erscheint es größer und zwar von 68 bis 112. *Ld.*

J. Winter. Zu der Notiz von Bouchard „Versuch der Kryoskopie der Harne[1]). — Winter erinnert daran, daß er schon im Jahre 1895 das Prinzip des mittleren Molekulargewichts auf verschiedene organische Flüssigkeiten angewendet hat[2]). *Ld.*

Ch. Bouchard. Zu der Reklamation von J. Winter, betreffend die Kryoskopie der Harne[3]). — Auf die Reklamation von Winter[4]) antwortet Bouchard, daß er mit seinen Untersuchungen im wesentlichen die mehr oder weniger vollständige Spaltung des Eiweißmoleküls verfolge, wovon in den Publikationen Winters nichts vorkommt. *Ld.*

Henry Hélier. Über das Reduktionsvermögen der Harne[5]). — Das Reduktionsvermögen eines Harnes läßt sich in saurer Flüssigkeit mit Kaliumpermanganat quantitativ bestimmen. Pathologische Harne haben entweder ein größeres oder ein kleineres Reduktionsvermögen, als normaler Harn. Zur ersten Gruppe gehören Harne von chronisch Kranken, der zweiten Gruppe gehören Harne von akuten Krankheiten an. Das Maß des Reduktionsvermögens der Harne zeigt den Grad der interstitiellen Oxydationen an, welche sich im Stoffwechsel vollziehen. *Ld.*

R. Rösel. Über die quantitative Jodbestimmung im Harn und über Resorption von Jodolen, einer Jodeiweißverbindung[6]). — Vorläufige Mitteilung. Der Harn wird mit einem geringen Überschuß von Ammoniumcarbonat zur Trockne eingedampft, sodann verascht, die kohlige Masse in eine Retorte übergespült, mit Eisenchloridlösung destilliert, das Jod mit Natriumthiosulfat titriert. *Jodolen* wurde von Versuchspersonen rascher resorbiert und ausgeschieden als Jod. *Ld.*

Richard Přibram und Georg Gregor. Beiträge zur Harnanalyse. I. Mitteilung. Eine neue Methode zur Bestimmung der Alkalien[7]). — Die gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung

---

[1]) Compt. rend. **128**, 332. — [2]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [3]) Compt. rend. **128**, 488—490. — [4]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [5]) Compt. rend. **129**, 58—60. — [6]) Pflügers Arch. 77, 22—25; Ref. Chem. Centr. 70, II, 681. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. **38**, 401—411.

der Alkalien im Harn entsprechen nicht allen Anforderungen, es wurde daher ein neuer Weg eingeschlagen. Der Harn wird zur Zerstörung der organischen Substanz mit Baryumpermanganat und Schwefelsäure behandelt, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausgefällt, der Überschuß des letzteren mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat entfernt. Filtrat und Waschwasser werden in gewogener Platinschale verdampft, der Rückstand zur Verflüchtigung des Salmiaks gelinde geglüht, darauf werden die Chloride gewogen. In der Lösung der Chloride können Kalium und Natrium durch Platinchlorid getrennt werden. *Ld.*

Schumacher (II) und W. L. Jung. Über eine einfache und zuverlässige Methode, quantitativ im Harne das Quecksilber zu bestimmen [1]). — Bei der Methode von Jolles [2]) werden für das Quecksilber zu niedrige Werte erhalten. Das Quecksilber wird aber vollständig beim Filtrieren durch Goldasbest zurückgehalten. *Ld.*

Leo Steindler. Die Bestimmung organischer Säuren im Harn [3]). — Für die Bestimmung organischer Säuren im Harne und in den Fäces suchte Steindler nach Indikatoren und fand zwei solche: Das Methylorange zeigt durch seine Veränderung (bleibende Rotfärbung) den Zeitpunkt an, in dem bei Zusatz von anorganischen Säuren die ersten Spuren organischer Säure frei werden, also den Anfang der Titration; dagegen zeigt das Dimethylamidoazobenzol durch Rötung jenes Stadium an, in dem die organischen Säuren zu Ende titriert sind. Die Differenz beider Werte, in Kubikcentimetern $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ausgedrückt, ergibt den Gehalt an organischen Säuren. *Ld.*

V. Arnold. Eine neue Reaktion zum Nachweis der Acetessigsäure im Harn [4]). — Der Harn wird mit einer Lösung von Amidoacetophenon und mit einer Lösung von Natriumnitrit und einigen Tropfen konzentrierten Salmiakgeistes versetzt; es entsteht eine braunrote Färbung, die bei Gegenwart von *Acetessigsäure* auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure purpurviolett wird. Diese Reaktion ist nicht identisch mit der Ehrlichschen Reaktion und der Diazoreaktion. Arnold hält seine Reaktion nur für Acetessigsäure charakteristisch, Traubenzucker, Aceton, β-Oxybuttersäure zeigen dieselbe nicht. *Ld.*

---

[1]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. **42**, 138—148; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1296. — [2]) JB. f. 1895, S. 3030. — [3]) Österr. Chemikerzeit. **2**, 70; Ref. Chem. Centr. 70, I, 643. — [4]) Wien. klin. Wochenschr. **12**, 541—544; Ref. Chem. Centr. 70, II, 146—147.

E. Salkowski. Über ein neues Verfahren zur Bestimmung der Oxalsäure im Harn [1]). — Die bisher benutzte Trennung von *Oxalsäure* und Phosphorsäure in essigsaurer Lösung ist fehlerhaft; Salkowski benutzt die Löslichkeit der Oxalsäure und die Unlöslichkeit der Phosphorsäure in Äther. 200 bis 250 ccm Harn werden nach Zusatz von 20 ccm Salzsäure dreimal mit je dem gleichen Volumen Äther, der 5 bis 10 Proz. Alkohol enthält, ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge werden auf 2 ccm eingedampft, dann wird von harzartigen Substanzen abfiltriert und die Oxalsäure wie gebräuchlich gefällt. *Ld.*

Paul Mayer. Über die Ausscheidung und den Nachweis der Glycuronsäure im Harn [2]). — Der Harn einer Morphinistin enthielt neben Acetessigsäure und Aceton eine die Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz, die nach ihrem Verhalten als gepaarte *Glycuronsäure* angesprochen wird. Die gepaarten Glycuronsäuren geben keine Phenylhydrazinverbindungen, dagegen ließ sich aus der mit Schwefelsäure gekochten Flüssigkeit eine solche erhalten. Mayer erhielt aus verschiedenen, Glykuronsäure enthaltenden Flüssigkeiten Phenylhydrazinverbindungen von verschiedenen Schmelzpunkten, daraus schließt er, daß es verschiedene Glycuronsäurephenylhydrazinverbindungen gibt. Die aus dem Morphinharn erhaltene Glycuronsäurephenylhydrazinverbindung schmolz bei 135°, eine aus Euxanthinsäure gewonnene Glycuronsäure gab ein Phenylhydrazinderivat vom Schmelzp. 200 bis 205°; denselben Schmelzpunkt zeigte eine Verbindung, die aus einem Chloralharn gewonnen war. Im Harne nach Chloralhydratgebrauch ließ sich auch eine gepaarte Glycuronsäure nachweisen, auch normale Harne enthielten, in derselben Weise untersucht, geringe Mengen gepaarter Glycuronsäuren. *Ld.*

Dioscoride Vitali. Über den Nachweis von Urochloralsäure im Urin nach dem Gebrauch von Chloralhydrat und besonders in Vergiftungsfällen [3]). — Der auf die Hälfte eingedampfte Harn wird mit geringem Überschuß von Bleizucker und mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, dann wird filtriert, der Niederschlag gewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und Zinkpulver am Rückflußkühler gekocht, wobei Reduktion des Trichloräthylalkohols zu Äthylalkohol erfolgt; nach Entfernung des Zinks durch

[1]) Centralbl. med. Wiss. 37, 257—259; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1167. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 36, 591—593; Ref. Chem. Centr. 70, II, 450. — [3]) Boll. chim. farm. 38, 377—380; Ref. Chem. Centr. 70, II, 147.

kohlensaures Natrium wird filtriert, das Filtrat über Kalk destilliert, im Destillat weist man den Äthylalkohol nach. *Ld.*

S. Cotton. Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Harn. Ursprung des Acetons [1]). — Wasserstoffsuperoxyd verliert bei Einwirkung auf Harn in der Kälte einen Teil seines Sauerstoffs, wenn letzterer viel Mikroorganismen enthält. Destilliert man aus dem Harn das *Aceton* ab und behandelt den Rückstand mit Wasserstoffsuperoxyd, so bildet sich reichlich Aceton. Cotton stellt folgende Schlußsätze auf: Aceton ist ein normales Stoffwechselprodukt, es entsteht durch Oxydation ternärer und quaternärer Bestandteile der Nahrung, es findet sich in allen Flüssigkeiten des Organismus, am reichlichsten im Harne; auch in der Respirationsluft ist es enthalten; der Harn der Diabetiker enthält im allgemeinen mehr als der normale Harn. Neugeborene liefern bisweilen ebensoviel Aceton wie Diabetiker, ohne daß ihre Gesundheit beeinträchtigt ist. Das Aceton nimmt im Hungerzustande ab und nach einer Mahlzeit zu. Normaler Harn kann außer dem Aceton ketonartige Verbindungen enthalten, die Jodoform liefern. Diese entstehen reichlich neben Aceton bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf unvollständig verbrannte Ausscheidungsstoffe. Die Benzoësäure und ihre Derivate stammen ausschließlich aus den stickstoffhaltigen Nährstoffen. *Ld.*

Karl Oppenheimer. Über einen bequemen Nachweis von Aceton im Harn und anderen Körperflüssigkeiten [2]). — Zum Acetonnachweis benutzt Oppenheimer das Mercurisulfat. Der Harn wird mit einer Mercurisulfatlösung tropfenweise versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, dann wird filtriert, zum klaren Filtrat gibt man noch Mercurisulfatlösung und 30proz. Schwefelsäure, worauf ein bis zwei Minuten erhitzt wird; bei Anwesenheit von *Aceton* tritt ein weißer Niederschlag auf. Eine auf Reduktion beruhende Trübung läßt sich durch Zusatz von Schwefelsäure vermeiden. Die Methode ist, mit den angegebenen Kautelen angewendet, einwandfrei. Zur quantitativen Bestimmung des Acetons wird der Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen; das Gewicht mit 0,055 multipliziert, lieferte die Menge des Acetons. *Ld.*

E. Salkowski. Über das Vorkommen von Pentosen im Harn [3]). — E. Salkowski will seine Beobachtungen über *Pentosurie*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 978—983; J. Pharm. Chim. [6] **10**, 193—200. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. **36**, 38; Ref. Chem. Centr. **70**, II, 888—889. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **27**, 507—539.

im Zusammenhange mitteilen. Zum Nachweis der Pentosen kommen in Betracht: die Tollensschen Reaktionen mit Phloroglucinsalzsäure und mit Orcinsalzsäure, die Probe mit Anilinacetatpapier, Furfurolnachweis nach Destillation mit Salzsäure und die Darstellung des Osazons. Da Glycuronsäure, Urochloralsäure, Phenylglycuronsäure, ebenso nach Mentholgebrauch entleerter Harn die Reaktion mit Phloroglucinsalzsäure auch geben, so ist Vorsicht bei deren Verwertung geboten. Die Andeutung der Reaktion, welche normaler Harn zeigt, ist vielleicht auf gepaarte Glycuronsäuren zurückzuführen. Die Orcinreaktion ist der Phloroglucinreaktion vorzuziehen, weil sie mit Traubenzucker, Milchzucker, normalem Harne nicht, mit gepaarten Glycuronsäuren nur sehr schwierig und unvollständig eintritt. Die Reaktion mit Anilinacetatpapier ist neben den anderen Reaktionen sehr wohl zu brauchen und hat vor der Phloroglucinreaktion einige Vorzüge. Die Destillation des Harnes mit Salzsäure kann sehr wohl zur Erkennung der Gegenwart abnormer furfurolbildender Stoffe dienen, im Destillate kann man das Furfurol nachweisen und auch quantitativ bestimmen; über die Natur der furfurolbildenden Substanz muß die weitere Untersuchung entscheiden. Die Darstellung des Pentosazons aus Harn geschieht durch Erhitzen des Harns mit Phenylhydrazin und Essigsäure; beim Erkalten scheidet sich das Pentosazon in gelben Nadeln aus, die bei 159 bis 160° schmelzen. Ist Pentose neben Traubenzucker nachzuweisen, so wird die Phloroglucinreaktion sehr gestört, die Anilinacetatprobe nicht merklich, die Orcinprobe nur unerheblich. Auf den Furfurolnachweis im Destillate übt der Traubenzucker keinen Einfluß. Die beiden Osazone lassen sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander trennen. Ist viel Traubenzucker vorhanden, so kann man denselben mit Hefe vergären und dann auf Pentose prüfen, allein es besteht die Gefahr, daß die Pentose auch vergärt. Salkowski bespricht ausführlich drei von ihm beobachtete Fälle von Pentosurie und stellt die in der Literatur enthaltenen Beobachtungen zusammen. Was die Abstammung der Pentose im Harne anbelangt, so meint Salkowski, daß, obwohl es ihm gelang, aus Rinderpankreas eine Pentose abzuscheiden, die vielleicht mit der im Harn identisch ist, gegen die Annahme, die Harnpentose stamme aus dem Pankreas, erhebliche Bedenken obwalten und daß man an eine andere Abstammung denken müsse, nämlich an die aus Hexosen. Möglicherweise erfährt die Dextrose im Organismus des Pentosurikers eine abnorme Oxydation zu Glycuronsäure, aus welcher die Pentose hervorgehen kann. *Ld.*

G. Patein und E. Dufau. Über die Natur des Zuckers im Harn der Diabetiker[1]). — Über die Zuckerarten im Harn und Blute der Diabetiker sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden[2]). Die Verfasser ziehen aus ihren Untersuchungen folgende Schlüsse: 1. Selbst wenn ein diabetischer Harn nach der Bestimmung mit dem Saccharimeter anscheinend weniger Zucker enthält als mit Fehlingscher Lösung nachgewiesen wurde, ist dieser Zucker doch *d-Glucose*. 2. Die Differenz zwischen den Resultaten beider Methoden beruht dann auf der Gegenwart linksdrehender Stoffe, die von basisch-essigsaurem Blei nicht vollständig gefällt werden. Man ersetzt dieses besser durch saures salpetersaures Quecksilber; dieses liefert eine farblose, klare Flüssigkeit, welche von optisch wirksamen Stoffen nur noch den Harnzucker enthält. Die Flüssigkeit trübt sich zwar ziemlich schnell, wird aber durch Filtration wieder klar. *O. H.*

Theodor Lohnstein. Über die aräometrische Bestimmung des Traubenzuckers im Harn[3]). — Um die Fehler der bisher empfohlenen aräometrischen Methoden zu vermeiden, läßt man 100 ccm Harn bei viel Zucker mit 4 ccm, bei wenig Zucker mit 1 ccm Hefe bei 35 bis 40° 12 Stunden gären, dann wird das spezifische Gewicht der vergorenen, von der Hefe klar abgegossenen Flüssigkeit, andererseits des auf 100 ccm mit 1,6 ccm. 1 proz. Kochsalzlösung versetzten Harns bestimmt. Die Differenzen der spezifischen Gewichte werden bei 4 ccm Hefezusatz mit 233, bei 1 ccm Hefezusatz mit 230 multipliziert. *Ld.*

H. Pellet. Bestimmung des Zuckers im Harn[4]). — Die Wirkung des Bleiessigs auf das Drehungsvermögen des Harnzuckers wechselt mit der Reaktion des Harnes und der Basizität des Bleiessigs. Bei neutraler oder alkalischer Reaktion besteht die Gefahr, daß ein Teil des Zuckers mit niedergerissen und der gelöst gebliebene Teil in seinem Drehungsvermögen verändert wird. Statt Bleiessig wird besser Quecksilbernitrat oder Bleizucker angewendet; die Entfärbung mit Tierkohle ist unstatthaft. *Ld.*

H. Barth. Über einige Änderungen der Lehmannschen Methode zur Bestimmung von Zucker im Urin[5]). — Barth ver-

---

[1]) Compt. rend. 128, 375—377; Bull. soc. chim. [3] 21, 1028—1033; J. Pharm. Chim. [6] 9, 273—276; 10, 433—438. — [2]) Vergl. z. B. Landolph, JB. f. 1897. S. 1610; f. 1898, S. 1462; Le Goff, JB. f. 1898, S. 1463. — [3]) Allg. Med. Centr.-Zeitg. 1898, Nr. 58; Ref. Chem. Centr. 70, I, 391. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 256—257; Ref. Chem. Centr. 70, II, 574. — [5]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 37, 290—292; Ref. Chem. Centr. 70, II, 455.

dünnt die Fehlingsche Lösung auf das Fünffache und wendet nur 5 ccm Harn an. Der Titer wird durch Titration gegen eine Lösung von chemisch reinem Traubenzucker bekannten Gehaltes ermittelt. *Ld.*

A. Gregor. Über die quantitative Bestimmung der reduzierenden Substanzen im Harn nach dem Verfahren von Zdenek Peska[1]). — Die Methode von Peska[2]) zur Bestimmung des *Traubenzuckers* ist auch für den Harn anwendbar. Normaler Harn ergab eine Reduktionsfähigkeit zwischen 0,0825 und 0,347, sie ist nach der Mahlzeit erhöht, stärker nach Amylaceen- als nach Fleischkost. In der Nacht ist sie konstant und bleibt auf ungefähr demselben Werte wie im Hungerzustande und bei reiner Fleischkost (0,085). Übergroßer Genuß von Kohlehydraten steigert nicht, durch angestrengte Muskelarbeit tritt Verminderung ein, durch Genuß von Alkohol Erhöhung. *Ld.*

R. H. Parker. Die Bestimmung der Glycose der Diabetiker. Vergleich der Pikrinsäure- und der Fehlingschen Methode[3]). — Die Zuckerbestimmungen in diabetischem Harn nach der Pikrinsäure- und Fehlingschen Methode stimmen untereinander, wenn der Zuckergehalt mehr als 1 Proz. beträgt, bei zuckerärmeren Harnen ergeben sich Differenzen, die um so größer sind, je kleiner der Zuckergehalt ist und die durch die „störenden Substanzen“ verursacht werden. Parker zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse: 1. Das Auftreten der Undurchsichtigkeit der Fehlingschen Lösung durch alkalisch gemachten Harn ist charakteristisch für Glycose. 2. „Störende Substanzen“ erzeugen diese Undurchsichtigkeit nicht, ihre Menge übersteigt selten eine Zuckerangabe von 0,35 Proz. nach der Pikrinsäuremethode. 3. Wenn die Pikrinsäuremethode unter 0,4 Proz. Zucker anzeigt, kann der wahre Zuckergehalt annähernd ermittelt werden, indem man so weit verdünnt, daß die Fehlingsche Lösung beim Kochen unverändert bleibt und erst eine Minute später undurchsichtig wird. Diese Verdünnung entspricht ungefähr 0,2 Proz. Zucker. 4. Harnproben, welche gelbes Kupferoxydul geben, das sich nicht absetzt, können durch Vermischen mit dem gleichen Volumen einer Zuckerlösung von bekanntem Gehalt (6 bis 8proz.) rasch titriert werden, da sich das Kupferoxydul dann bald absetzt. *Ld.*

---

[1]) Centr. Krankheiten d. Harn- u. Sexualorgane, 10, 240—261; Ref. Chem. Centr. 70, II, 231. — [2]) Zeitschr. Rübenzuckerind. 34, 165; JB. f. 1895, S. 3006. — [3]) Pharm. J. 63, 97—98.

Albert Neumann. Zur Vereinfachung der Phenylhydrazinzuckerprobe [1]). — Zu 5 ccm Zuckerharn werden 2 ccm mit Natriumacetat gesättigter Essigsäure und zwei Tropfen Phenylhydrazin zugesetzt, die Mischung wird auf 3 ccm eingedampft, beim Abkühlen scheidet sich das Osazon aus. *Ld.*

Albert Kowarski. Zur Vereinfachung der Phenylhydrazinprobe [2]). — Fünf Tropfen Phenylhydrazin werden mit zehn Tropfen Eisessig und 1 ccm gesättigter Kochsalzlösung gemischt, mit 3 ccm des zu untersuchenden Harnes zwei Minuten lang gekocht, darauf langsam erkalten gelassen, worauf sich das Osazon nach und nach ausscheidet. Übersteigt der Zuckergehalt 0,5 Proz., so entsteht der Niederschlag schon nach zwei Minuten. Bilden sich keine typischen Kristalle, so können nur Zuckerspuren, unter 0,1 Proz., vorhanden sein. *Ld.*

Fritz Pregl. Über die Ursachen der hohen Werte der C/N-Quotienten des normalen menschlichen Harns [3]). — Relativ kohlenstoffreiche Substanzen lassen sich aus dem eingetrockneten Harn durch Alkohol extrahieren; zu diesen gehört wahrscheinlich die Oxyproteïnsäure. *Ld.*

S. Salaskin und J. Zaleski. Über die Harnstoffbestimmung im Harne [4]). — Nach der ursprünglichen Methode von Mörner-Sjöqvist [5]) zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn erhält man zu hohe Zahlen, es wird daher folgendes Verfahren empfohlen: Der Harn wird mit Barytmischung (Chlorbaryum und Barythydrat), ferner mit Äther und Alkohol versetzt und bleibt in verschlossener Flasche einen Tag lang stehen, dann wird in ein Gefäß von besonderer Form filtriert, das Filter mit Äther-Alkohol gewaschen. Nun wird unter vermindertem Druck bis auf 10 ccm abdestilliert, hierauf gebrannte Magnesia zugesetzt und das Ammoniak unter vermindertem Drucke abdestilliert, dann wird Salzsäure zugesetzt und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt; von der so erhaltenen Flüssigkeit wird eine genau abgemessene Portion in ein Glasrohr eingeschmolzen und durch drei Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit einem Überschuß von gebrannter Magnesia versetzt und das aus dem Harnstoff stammende Ammoniak abdestilliert und quantitativ bestimmt. *Ld.*

---

[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt. 1899, Suppl., S. 549—552; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1033. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 36, 412—414; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1294. — [3]) Pflügers Arch. 75, 87—109; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1135. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 28, 73—87. — [5]) JB. f. 1891, S. 2511.

W. Camerer. Zur Analyse des menschlichen Urins. Mit Beiträgen von Söldner[1]). — Von der *Uroprotsäure* wird nach Hüfners Methode ein Fünftel des Stickstoffs, vom *Allantoin* ein Viertel bis ein Achtel des Stickstoffs gewonnen. Die Methode von Mörner-Sjöquist gibt zu viel Harnstoff, da auch Hippursäure und Kreatinin mit bestimmt werden. Camerer geht auf die Methode zur Harnsäurebestimmung von Ludwig-Salkowski ein und wendet sich gegen Salkowskis[2]) Angriffe. Schließlich werden die Resultate der Analysen normaler und pathologischer Harne mitgeteilt. *Ld.*

E. Salkowski. Über das Vorkommen von Allantoin im Harn nach Fütterung mit Pankreas[3]). — Salkowski hat nach Verfütterung von Rinderpankreas *Allantoin* im Harn beobachtet, dabei war die Harnsäure wesentlich vermehrt, nicht so die Alloxurbasen. Salkowski mißt dem Auftreten von Allantoin nach Verfütterung von Nucleïnsubstanzen nicht die Bedeutung bei, wie Minkowski[4]), weil an Hunde verfütterte Harnsäure auch Auftreten von Allantoin im Harn verursacht. Vermehrung der Oxalsäure sowie Auftreten von Pentosen waren nach Pankreasfütterung nicht nachzuweisen. *Ld.*

Georg Salomon und Martin Krüger. Die Alloxurbasen des Harns und ihre physiologische Bedeutung[5]). — Verfasser haben folgende sieben Verbindungen aus dem Harn in reinem Zustande isoliert: Hypoxanthin, Xanthin, Adenin, Heteroxanthin, Paraxanthin, 1-Methylxanthin und 7-Methylguanin; es fehlten das Guanin und Carnin. Obige sieben Verbindungen zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine drei Nucleïnbasen, das Hypoxanthin, Xanthin und Adenin, die andere die Methylverbindungen (Homologen) des Xanthins und Guanins enthält. Da letztere nicht als Reste des Zerfalls vom Körper- oder Nahrungsnucleïn betrachtet werden können, weil sie nicht als deren Zersetzungsprodukte auftreten, so sind nach den Verfassern die quantitativen Gesamtbestimmungen der Harnalloxurbasen ohne Berücksichtigung ihres Ursprungs für die Lehre vom Stoffwechsel belanglos. Paraxanthin kann im Organismus des Hundes bis zu einem gewissen Grade zersetzt und unschädlich gemacht werden; beim Überschreiten einer gewissen Konzentration wirkt es als Gift auf das Zentralnervensystem. *Kühn.*

[1]) Zeitschr. Biol. 38, 227—290; Ref. Chem. Centr. 70, II, 495. — [2]) Pflügers Arch. 69, 268; JB. f. 1898, S. 1469. — [3]) Centralbl. med. Wiss. 36, 929—931; Ref. Chem. Centr. 70, I, 298. — [4]) Centralbl. innere Med. 19, 500. — [5]) Deutsche med. Wochenschr. 25, 97—99; vergl. JB. f. 1898, S. 1490 ff.

Carl Neuberg. Über die quantitative Bestimmung des Phenols im Harn [1]). — Das Verfahren von Kossler und Penny [2]) zur Bestimmung des *Phenols* im Harn ist an sich sehr genau, liefert aber bei zuckerhaltigen Harnen zu hohe Werte, weil in das Destillat Substanzen übergehen, die, von Aldehyd- oder Ketonnatur, Jod binden. Um diesen Fehler zu vermeiden, empfiehlt Neuberg, nach den Angaben von Kossler und Penny die Phenole aus dem von Aceton befreiten Harne abzutreiben, das Destillat über Calciumcarbonat zu rektifizieren, mit einem großen Überschusse von Bleihydroxyd zu versetzen, 15 Minuten auf dem Wasserbade, dann noch kurz über freiem Feuer zu erhitzen, mit verdünnter Schwefelsäure stark anzusäuern und die Phenole unter zweimaliger Ergänzung des Wassers abzudestillieren. Das Destillat wird dann weiter nach den Angaben von Kossler und Penny behandelt. Mit dieser abgeänderten Methode wurde die tägliche Phenolausscheidung im normalen Harn zu 0,0332 g, in einem Diabetesharn zu 0,0368 g bestimmt. *Ld.*

Adolf Jolles. Beiträge zur qualitativen und quantitativen Gallenfarbstoffbestimmung im Harn [3]). — Zum qualitativen Nachweis von *Gallenfarbstoffen* im Harn wird folgendes Verfahren empfohlen: 10 ccm Harn werden mit 1 ccm Chloroform und 4 bis 5 ccm 10proz. Chlorbaryumlösung geschüttelt, hierauf einige Minuten der Ruhe überlassen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit wird entfernt, dem Rückstand werden 2 bis 3 ccm $^1/_{100}$-Normal-Hüblsche Jodlösung und 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt; nach kräftigem Schütteln erscheint bei Anwesenheit von Gallenfarbstoff der Niederschlag, die Chloroformschicht und die wässerige Flüssigkeit grün bis grünlichblau. Zur quantitativen Bestimmung wird eine gemessene Harnmenge mit Salzsäure, Chlorbaryum und Chloroform geschüttelt, die abgetrennte Chloroformschicht mit Wasser gewaschen, mit einer gemessenen Menge Hüblscher Jodlösung versetzt und mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Die Methode wird als für klinische und physiologisch-chemische Zwecke vollkommen geeignet bezeichnet. *Ld.*

E. Nebelthau. Beitrag zur Lehre vom Hämatoporphyrin des Harns [4]). — Der Harn einer an hereditärer Syphilis leidenden Patientin enthielt *Hämatoporphyrin*, dasselbe wurde durch Zusatz von Essigsäure vollständig ausgefällt, durch Waschen mit Wasser,

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 123—134. — [2]) JB. f. 1892, S. 2613. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 83—94. — [4]) Daselbst, S. 324—334.

Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen mit Essigsäure gereinigt. Der gereinigte Farbstoff ergab bei der Elementaranalyse: 9,5 bis 10 Proz. Stickstoff, 3,07 bis 3,4 Proz. Asche. Mit dem reinen Präparate wurde das spektroskopische Verhalten seiner Lösung genau untersucht; die Lage der Absorptionsstreifen ändert sich mit der Konzentration, dem Gehalte an Alkali und dem Alter. Auf colorimetrischem Wege wurden im Mittel für 1130 ccm Harn 0,040 89 g Hämatoporphyrin gefunden. Die Ursache der Ausscheidung des Hämatoporphyrins konnte nicht ermittelt werden. *Ld.*

Orest Cantelli. Chemischer Nachweis des Hämatoporphyrins im Harn [1]). — Nach Prüfung des Verhaltens gegen verschiedene Reagenzien empfiehlt Cantelli folgendes Verfahren zum Nachweis des *Hämatoporphyrins.* Der saure Harn wird mit Ammoniak alkalisch gemacht; der Niederschlag wird mit Essigsäure, Guajaktinktur und Terpentinessenz auf Hämoglobin geprüft. Die Farbe des Niederschlages wird rosa, schmutziggrau, bezw. schmutzigrot sein, je nachdem der Harn Blut, nur Hämoglobin oder nur Hämatoporphyrin enthält. Auch die Fällung des Hämatoporphyrins mit Aluminiumoxyd und Ammoniak und der charakteristische Farbenumschlag des Niederschlages mit Alkohol und Schwefelsäure kann zu einem sicheren Nachweis dienen. *Ld.*

Fritz Obermayer. Bemerkungen zu der vorläufigen Mitteilung des Dr. Eyvin Wang „über die quantitative Bestimmung des Harnindicans" [2]). — Obermayer erinnert daran, daß er gleichzeitig mit Wang [3]) eine Methode zur Bestimmung des *Harnindicans* nach dem gleichen Prinzipe angegeben hat, daß aber die Einzelheiten der Ausführung etwas verschieden sind. Bei der Oxydation des Indoxyls bildet sich neben Indigoblau ein roter und brauner Farbstoff, diesen entfernt Obermayer mittels Alkohol und titriert daher reines Indigoblau; darin besteht der wesentlichste Unterschied beider Verfahren. Die Entfernung der neben dem Indigoblau vorhandenen Stoffe vor der Titrierung hält Obermayer zur Erzielung sicherer Resultate für notwendig. *Ld.*

Eyvin Wang. Weiteres über die quantitative Bestimmung des Harnindicans [4]). — Nach Fortsetzung der früheren Untersuchung [5]) gibt nun Wang folgendes Verfahren zur genauen Bestimmung des *Harnindicans* an: 1. Der Harn wird mit 20proz. Bleizuckerlösung gefällt. 2. Das klare Filtrat wird mit dem

[1]) Boll. chim. farm. 38, 169—173; Ref. Chem. Centr. 70, I, 999. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 26, 427—428. — [3]) JB. f. 1898, S. 1473. — [4]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 135—140. — [5]) JB. f. 1898, S. 1473.

gleichen Volumen von Obermayers Reagens versetzt, der gebildete Indigo mit Chloroform extrahiert. 3. Das Chloroform wird abdestilliert, der erkaltete Rückstand mit Äther, Alkohol und Wasser ausgewaschen, die von der Waschflüssigkeit aufgeschwemmten Indigoteilchen werden auf einem kleinen Filter gesammelt, letzteres getrocknet. 4. Das trockene Filter wird mit Chloroform ausgekocht, bis aller Indigo gelöst ist. Das Chloroform wird abdestilliert. Der Rückstand wird mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. 5. Nach Verlauf einiger Stunden wird mit Wasser verdünnt, filtriert und titriert. *Ld.*

Jac. Bouma. Über die quantitative Bestimmung des Harnindicans nach Wang-Obermayer[1]). — Bouma ist der Ansicht, daß die aus dem *Harnindican* nach der Wang-Obermayerschen Methode entstehenden Farbstoffe übereinstimmen mit dem reinen Pflanzenindigorotbraun und -blau, und daß sich dieselben bei der Oxydation des Indoxyls bilden; es wäre daher nicht richtig, bei der Bestimmung des Harnindicans nur das Indigoblau zu berücksichtigen. Die roten und braunen Farbstoffe sind nicht etwa vom Skatoxyl herrührende Verunreinigungen, sondern Oxydationsprodukte des Indoxyls und es ist daher nicht richtig, den mittels Chloroform erhaltenen Indigo mit Alkohol oder Äther vor dem Titrieren auszuwaschen. Das Auswaschen würde nur dann brauchbare Resultate liefern, wenn das Mengenverhältnis der auftretenden Farbstoffe immer gleich wäre, was aber nicht der Fall ist. *Ld.*

Eyvin Wang. Über die rotbrauen Farbstoffe bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans[2]). — Wang kann auf Grund seiner Versuche der Anschauung Boumas[3]) nicht beipflichten, kommt vielmehr zu dem Resultate, daß die Reinigung des Chloroformrückstandes bei der quantitativen Bestimmung des Harnindicans richtig und notwendig ist. *Ld.*

P. Clemens. Die Diazoreaktionen des Harns[4]). — Die Substanz, welche die Ehrlichsche Diazoreaktion gibt, ist noch unbekannt, sie wird durch Gerbsäure gefällt, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Benzoylchlorid, wird durch Wasserstoffsuperoxyd, Permanganat, Chlorkalk oxydiert, scheint keine Ätherschwefelsäure zu sein, Aceton gibt die Reaktion nicht. Man kann vermuten, daß es sich um eine Hydroxylverbindung handelt, die nicht der aromatischen Reihe angehört. Der alkalische Farbstoff

---

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 27, 348—355. — [2]) Daselbst 28, 576—584. — [3]) Vergl. das vorausgehende Referat. — [4]) Deutsches Arch. klin. Med. 63; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1028—1029.

ist durch Natronlauge fällbar, er löst sich in Anilinöl. Durch Ansäuern mit Essigsäure wird er rotgelb und in einem Gemisch von Äther und Essigäther leicht löslich. Durch Reinigen erhält man einen kristallisierbaren Azokörper, der leicht zersetzlich ist. Der die Diazoreaktion verursachende Körper dürfte kaum zu den Stoffwechselprodukten der Bakterien gehören, er scheint ein abnormes und relativ spezifisches Zerfallprodukt des Körpereiweißes zu sein. *Ld.*

E. Deroide und Oui. Über eine Fehlerquelle bei Untersuchung eiweißhaltiger Harne [1]). — Bei der Prüfung auf *Eiweiß* muß der Harn vollkommen klar sein, man erreicht die Klärung durch Filtrieren durch ein Kitasatofilter. Zusatz von gebrannter Magnesia fällt das Eiweiß, ist daher unstatthaft. *Ld.*

R. Delaunay. Notiz über die Bestimmungen des Eiweiß [2]). — Aus einem eiweißreichen Harn fiel beim Kochen und Ansäuern mit Essigsäure nur ein Teil des Eiweiß aus, erst nach dem Sättigen mit Natriumsulfat fiel das Eiweiß vollständig aus, es wird daher empfohlen, den Harn vor dem Kochen mit Natriumsulfat zu sättigen, wenn es sich um eine Eiweißbestimmung handelt. *Ld.*

G. Guerin. Über die Anwendung des Sozojodols zum Nachweis der Albumine im Harn [3]). — Eine 10proz. Lösung von Sozojodol ist ein sehr empfindliches Reagens auf *Eiweiß* im Harne. 8 bis 10 ccm filtrierten Harnes mit 10 bis 15 Tropfen dieses Reagens geben, wenn Eiweiß vorhanden, nach der Menge desselben, einen flockigen Niederschlag oder eine milchige Trübung. Urate und Harnsäure werden durch Sozojodol nicht gefällt, dagegen werden Albumosen, Peptone und die meisten Alkaloide gefällt, aber diese Niederschläge verschwinden beim Erwärmen; die Nucleoalbumine dagegen geben in der Kälte nur eine schwache Trübung, werden aber beim Erhitzen vollständig unlöslich gemacht. *Ld.*

G. Denigès. Klinische Bestimmung des Harneiweiß [4]). — Für eine klinische, d. h. rasche und genügend genaue Bestimmung der im Harn vorkommenden *Eiweißkörper* empfiehlt Denigès folgendes Verfahren: Enthält der Harn höchstens 1,1 g Eiweißkörper im Liter, so mischt man 20 ccm Kaliumquecksilberjodidlösung und 2 ccm Eisessig mit 150 ccm Harn, verdünnt mit

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 261—262; Ref. Chem. Centr. 70, II, 570. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 100—101. — [3]) Daselbst, S. 576. — [4]) Daselbst 10, 97—102.

Wasser auf 200 ccm und filtriert rasch. Von dem Filtrate werden 125 ccm mit 25 ccm ammoniakalischer Cyankaliumlösung (die einer $^{1}/_{20}$-Normal-Silbernitratlösung äquivalent ist) versetzt, dann wird umgeschüttelt und filtriert. Von dem erhaltenen zweiten Filtrate werden 120 ccm so lange mit $^{1}/_{10}$-Normal-Silberlösung versetzt, bis bleibende Trübung erreicht ist. Die Zahl der verbrauchten Zehntelkubikcentimeter weniger der Konstanten 48 ergibt die Eiweißmenge in Decigrammen pro Liter. Enthält der Harn mehr als 1,1 g oder weniger als 0,2 g Eiweiß pro Liter, so treten Modifikationen der Methode ein, bezüglich deren auf das Original verwiesen wird. *Ld.*

L. Garnier und L. Michel. Nachweis des Nucleoalbumins im Harn durch Tannin. (Almèns Reagens.) Kritik des Verfahrens von A. Ott[1]). — A. Ott mischt den auf *Nucleoalbumin* zu untersuchenden Harn mit dem gleichen Volumen konzentrierter Kochsalzlösung und fügt dann Tannin zu. Er erhält dann auch in solchen Harnen eine Trübung oder einen Niederschlag, die mit Essigsäure klar bleiben und schließt daraus, daß alle Harne Nucleoalbumin enthalten. Garnier und Michel haben den durch Tannin im normalen Harn entstandenen Niederschlag untersucht und gefunden, daß derselbe hauptsächlich aus Tannin besteht und phosphorfrei ist. Die Fällung des Tannins dürfte durch die Phosphate des Harns bedingt sein. Die Methode von Ott gibt daher falsche Resultate und man wird sich am besten an folgende Reaktionen zum Nachweis des Nucleoalbumins halten: 1. Reaktion von Heller, d. i. Unterschichten mit Salpetersäure. 2. Zusatz von Essigsäure. 3. Erhitzen des Harns, dann Zusatz von $^{1}/_{10}$ Vol. Salpetersäure; beim Erkalten tritt Trübung ein. *Ld.*

Ludwig von Áldor. Über den Nachweis der Albumosen im Harn und über die enterogene Albumosurie[2]). — Áldor ist der Ansicht, daß, mit Ausnahme der Methode von Salkowski, alle anderen Methoden zum Nachweis der *Albumosen* im Harn langwierig sind und zur künstlichen Bildung von Albumosen Gelegenheit geben. Er verfährt wie folgt: 6 bis 10 ccm Harn werden mit ein bis zwei Tropfen Salzsäure angesäuert, mit Phosphorwolframsäure ausgefällt, dann zentrifugiert; die Flüssigkeit wird abgegossen, der Niederschlag mit Alkohol neuerdings wiederholt zentrifugiert. Der so gereinigte Niederschlag wird in Natronlauge gelöst, die blaue Flüssigkeit mit Luft geschüttelt, bis sie entfärbt ist, dann

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 150—152. — [2]) Berl. klin. Wochenschr. 36. 764—767, 785—787; Ref. Chem. Centr. 70, II, 728—729.

wird Kupfersulfat zugesetzt. Bei eiweißhaltigen Harnen ist das Eiweiß vorher durch Trichloressigsäure zu entfernen. *Ld.*

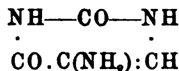
Paul Chibret. Neue Methode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung auf Albuminoide, Diastasen, Alkaloide, Leukomaïne und Toxine, besonders die des Harnes [1]). — Zum Nachweis und zur Bestimmung stickstoffhaltiger Verbindungen im Harn, wie Kreatinin, Xanthin, Alkaloide, Peptone, Albuminoide, Leukomaine, Toxine wird eine Jodjodkaliumlösung verwendet, die aus 47 g Jod, 58 g Jodkalium und 60 g Wasser bereitet ist. 2 ccm einer wässerigen Lösung von salzsaurem Cocain (1 : 80 000) werden mit 2 ccm Salpetersäure gemischt, sodann werden drei Tropfen der Jodlösung zugesetzt; die dadurch bewirkte Trübung dient als Maßstab. Der zu untersuchende Harn wird so lange mit Wasser verdünnt, bis er bei gleicher Behandlung dieselbe Trübung gibt. Normaler Harn bei guter Ernährung gibt diese Trübung bei der Verdünnung auf das 30- bis 50 fache, bei mangelhafter Ernährung auf das 10 fache, bei verschiedenen Krankheiten auf das 50- bis 200 fache. Der Unterschied im Verdünnungskoeffizienten bei Eiweißharnen vor und nach der Koagulation des Eiweiß kann zur quantitativen Eiweißbestimmung verwendet werden. *Ld.*

Marpmann. Über das Vorkommen von Milben im Harn [2]). — In einem blutigen Harne wurde das Vorkommen von Milben festgestellt. Es soll auf die Möglichkeit hingewiesen werden, daß pathogene Milben in den menschlichen Organen gedeihen und daß bei Harnuntersuchungen ein solcher Parasit gefunden wird, der für die Ätiologie der Krankheit von Wert sein kann. *Ld.*

Marpmann. Bakterienbefunde im Harn von Diabetikern [3]). — Im Harne von Patienten, die an alimentärer Glycosurie litten, wurde regelmäßig ein feiner Bacillus gefunden, der bisher in Kultur nicht erhalten wurde. *Ld.*

Uracil- und Puringruppe.

Robert Behrend und Richard Grünwald. Über Aminouracil [4]). — Bei der Reduktion des Nitrouracils zum *Aminouracil*,



NH—CO—NH

CO.C(NH_2):CH

---

[1]) Compt. rend. 128, 431—433. — [2]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, 25, 304—306. — [3]) Daselbst, S. 306—309. — [4]) Ann. Chem. 309, 254—260.

erwiesen sich die meisten untersuchten Reduktionsmittel als ungeeignet. Dagegen erhält man bei der Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in ammoniakalischer Lösung leicht rund 80 Proz. der berechneten Menge an reinem Aminouracil. 1 Tl. Aminouracil löst sich in 60 Tln. heißem und in 1850 Tln. kaltem Wasser; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert ein Teil der Base unzersetzt. In verdünnter Natronlauge löst sich das Aminouracil auf und scheidet sich in Form einer schwer löslichen Natriumverbindung, $C_4H_4O_2N_3Na + \frac{1}{2}H_2O$, wieder aus; die Kaliumverbindung ist leichter löslich; das Sulfat, $(C_4H_5O_2N_3)_2 . H_2SO_4 + 5H_2O$, kristallisiert in großen, wasserhellen, fächerförmig gruppierten Nadeln, die an der Luft leicht verwittern; das Nitrat, $C_4H_5O_2N_3 . HNO_3 + H_2O$, bildet glänzende Blättchen; das Pikrat kristallisiert in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 147 bis 148°. Die *Acetylverbindung* des Aminouracils, $C_4H_4O_2N_3 . CO . CH_3$, entsteht bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid und kristallisiert aus viel heißem Wasser in farblosen Nädelchen. Die *Benzoylverbindung*, $C_4H_4O_2N_3 . CO . C_6H_5$, nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt, kristallisiert aus viel heißem Alkohol in Blättchen oder prismatischen Kriställchen und schmilzt bei 283 bis 287°. *Min.*

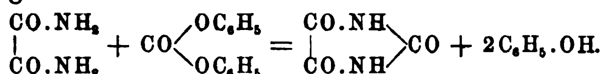
Wl. Gulewitsch. Über das Thymin[1]). — Das untersuchte *Thymin* war durch Behandlung der Heringstestikeln mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert es, ohne zu schmelzen. Es verbindet sich nicht mit Salzsäure und Salpetersäure und wird von Silbernitrat erst nach Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser gefällt. Aus heißen wässerigen Lösungen kristallisiert das Thymin in kleinen, sternförmig oder dendritisch gruppierten kleinen Blättern, bisweilen kurzen Nadeln. Die Kristalle, welche gemessen und in der Abhandlung abgebildet sind, gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an und sind optisch positiv. Die verschiedenen Präparate von Thymin, aus Thymusdrüsen, aus Störsperma und aus Heringstestikeln, erwiesen sich als kristallographisch identisch. *Ht.*

Walter Jones. Über das Thymin[2]). — Durch Behandeln von in heißem Wasser suspendiertem Thymin mit Bromdampf entsteht nach der Gleichung: $C_5H_6O_2N_2 + 2Br + H_2O = C_5H_7O_3N_2Br + HBr$ das *Bromthymin*, welches eine farb- und geruchlose, kristallinische Substanz ist und sich im Wasser bedeutend leichter

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. **27**, 292—296. — [2]) Daselbst **29**, 20—23.

löst als Thymin. Aus einer heißen, konzentrierten Lösung kristallisiert es in Aggregaten von Nadeln oder feinen Prismen, aus einer kalten Lösung in kräftigen, einzelnen Prismen und runden Formen. Plötzlich erhitzt, schmilzt es zu einer rotbraunen Flüssigkeit; beim langsamen Erhitzen gibt es bei 150 bis 160° Brom ab; der Rückstand schmilzt bei 270° noch nicht. Bei der Einwirkung von Brom auf Thymin findet gleichzeitig Substitution und Hydratbildung statt; das Thymin muß demgemäß als ein Anhydrid angesehen werden. Mit dem gleichzusammengesetzten Methyluracil von Behrend ist das Thymin nicht identisch. Mit Brom gibt das Methyluracil nur ein Bromderivat der Formel $C_5H_5O_2N_2Br$.
Min.

P. Cazeneuve. Über eine Synthese der Parabansäure[1]). — *Parabansäure* bildet sich durch Erhitzen von 5 Tln. Phenylcarbonat mit 1 Tl. Oxamid auf 240°. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



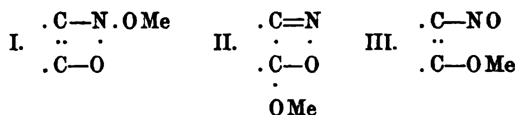
$$\begin{matrix}CO.NH_2\\|\\CO.NH_2\end{matrix} + CO\begin{matrix}\diagup OC_6H_5\\ \diagdown OC_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CO.NH\diagdown\\|\\CO.NH\diagup\end{matrix}CO + 2C_6H_5.OH.$$

Die Ausbeute an Parabansäure beträgt 5 Proz. des angewandten Oxamids. *Min.*

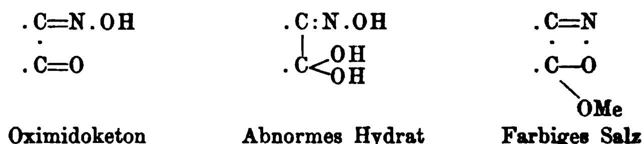
J. Guinchard. Über die farbigen Salze aus Violursäure und anderen ringförmigen Oximidoketonen[2]). — Bekanntlich können die Nitrolsäuren, die Violursäure, das Nitrosothiohydantoin, Methyl- und Phenyloximidooxazolon, sowie einige analoge Oximidoketone der Imidazolongruppe, welche alle an sich farblose Körper sind, intensiv farbige Salze und farbige Lösungen erzeugen. Nachdem für die Salze der Äthylnitrolsäure durch Hantzsch[3]) nachgewiesen worden ist, daß sie andere Konstitution besitzen als die ursprüngliche Säure, daß sie also aus letzterer durch Atomverschiebung während des Ionisierens entstehen, waren analoge Erscheinungen auch bei der Bildung der anderen farbigen Salze aus den farblosen Muttersubstanzen zu erwarten. Aus der Konstitution der soeben erwähnten, durch Bildung farbiger Salze ausgezeichneten Körper geht hervor, daß die Bildung roter bis violetter Salze durch das Vorhandensein der Gruppe CO.C:NOH innerhalb eines Ringes bedingt wird. Nach Ostwald und Wagner[4]) ist die Bildung der farbigen Lösungen und farbigen Salze darauf zurückzuführen, daß aus den farblosen, undissoziierten

[1]) Compt. rend. 129, 834—836; Bull. soc. chim. [3] 21, 1080—1082. — [2]) Ber. 32, 1723—1741. — [3]) Daselbst 31, 2854; JB. f. 1898, S. 904. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 12, 814; JB. f. 1893, S. 163.

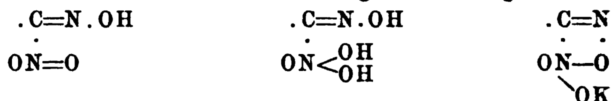
Substanzen farbige Ionen entstehen. Verfasser bemerkt aber, daß die Ionisierung nicht die einzige Ursache dieser Erscheinung sein kann, da die Alkalisalze auch in festem, wasserfreiem Zustande, in welchem sie doch gleich den ursprünglichen Wasserstoffverbindungen undissoziiert sind, farbig bleiben. Die ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen haben gezeigt, daß der Übergang einer Atomgruppierung in die andere außerordentlich schnell stattfindet. Für die chromophore Gruppe der farbigen Salze lassen sich durch Mitwirkung des benachbarten Carbonyls folgende drei Strukturformeln konstruieren:



Für Formel II spricht, daß dieselbe mit der der ursprünglichen Oximidoketone durch die bisweilen beobachteten „abnormen Hydrate" verbunden und aus letzterer einfach durch Anhydrierung abgeleitet werden kann:



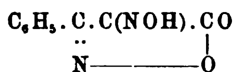
Bei den Nitrolsäuren erhält man folgende analoge Formulierung:



Pseudosäuren (farblos) Abnorme Hydrate Erythrosalze (farbig)

Die in beiden farbigen Salzreihen enthaltene Atomgruppierung entspricht einem stark gespannten, und daher nur durch das Alkalimetall stabil erhaltenen Zustande, die deshalb beim Versuch, das Metall durch eine weniger positive Gruppe, wie Wasserstoff oder Alkyl, zu ersetzen, nicht erhalten bleibt, sondern die Gruppierung der ursprünglichen Pseudosäure wieder herstellt. In den farbigen Violursäurelösungen ist ein Teil als ursprüngliche Pseudosäure und nicht dissoziiert enthalten; dies geht daraus hervor, daß einerseits nach J. Wagner die Farbintensität von Violursäurelösungen ihrem Dissoziationsgrade proportional ist und daß andererseits der Typus dieser echten farbigen Säure, wie sich aus der Existenz farbiger Alkalisalze im festen Zustande ergibt, auch im undissoziierten Zustande farbig bleibt. Undissoziierte echte

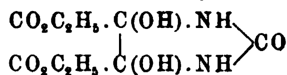
Violursäure müßte also ebenfalls farbig sein, und die wirklich existierende farblose Violursäure sollte „Pseudoviolursäure" heißen. — *Experimentelles.* *Oximidomethylisoxazolon* gibt ein *rotes Kaliumsalz*, $C_4H_5O_3N_2K$, und ein *gelbes saures Kaliumsalz*, $C_4H_8O_3N_2K + C_4H_4O_3N_2$. Das rote Salz zersetzt sich allmählich unter Blausäureentwickelung, löst sich etwas in absolutem Äthylalkohol, besser in absolutem Methylalkohol; mit sehr wenig Wasser entsteht eine rosarote Lösung, die sich nach einigen Tagen entfärbt. Das gelbe Salz zeigt ähnliche Eigenschaften, gibt aber infolge der Spaltung in seine Komponenten rote, wässerige Lösungen. Auch zwei entsprechende Ammoniumsalze existieren. Der *Methylester*, $C_5H_6O_3N_2$, ist nur in einer einzigen, farblosen Form und in sehr geringer Menge erhalten worden; er ist in Alkohol und Äther leicht, in Wasser und Petroläther schwer löslich und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 65 bis 66°. Der leichte Übergang des Methyloximidooxazolons in die offene Methylglyoximcarbonsäure, $CH_3.C(:N.OH).C(:NOH).COOH$, wurde durch Leitfähigkeitsversuche quantitativ verfolgt und zwar in drei verschiedenen Verdünnungen ($V = 32$, 128 und 512). Die Aufbrechung des Oxazolons zur Oximidosäure findet sehr rasch statt; die Versuche haben aber gezeigt, daß die offene Säure umgekehrt auch teilweise in Oxazolon zurückverwandelt wird. Die Bildung von Erythroionen aus Methyloximidooxazolon in rein wässeriger Lösung läßt sich sehr deutlich qualitativ daran erkennen, daß die Lösung schon bei 0° schwach rosa ist und daraus, daß diese Lösung beim Erwärmen sehr lebhaft rot wird, um beim Erkalten sich sofort wieder zu entfärben. Im Gegensatz zu dem durch Aufspaltung und Umlagerung veranlaßten, abnormen Verhalten des Oxazolons in wässeriger Lösung gibt das rote Kaliumsalz völlig normale und selbst nach mehreren Tagen fast konstant bleibende Leitfähigkeitszahlen. *Phenyloximidoxazolon*,



fällt aus ätherischer Lösung auf Zusatz von Petroläther zuerst als *Hydrat*, $C_9H_6O_3N_2.H_2O$, aus, welches schwach gelbliche oder fast farblose Blättchen bildet, bei 137 bis 138° unter Zersetzung schmilzt und im Exsiccator das wasserfreie Produkt als gelbes Pulver gibt; letzteres zersetzt sich erst bei 150°. Das Phenyloximidooxazolon gibt ein gelbes, saures Kaliumsalz, welches durch überschüssiges Kaliumäthylat in das *violette neutrale Kaliumsalz*, $C_9H_5O_3N_2K$, übergeht. Das analoge Ammoniumsalz, $C_9H_5O_3N_2.NH_4$

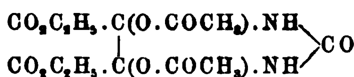
entsteht durch Einleiten von Ammoniak in die Lösungen des Oxazolons. Der *Phenyloximidooxazolonmethylester*, $C_{10}H_8O_3N_2$, wird aus Petroläther in gelben Kristallen vom Schmelzp. 95 bis 96° erhalten und löst sich mit schwach grünlicher Farbe leicht in Alkohol und Äther, schwer in Wasser und Petroläther. Das Verhalten des Phenyloximidooxazolons in Lösung erinnert an das des Methylkörpers. Die Leitfähigkeitsversuche erwiesen, daß das Phenylderivat noch viel leichter als das Methylderivat in wässeriger Lösung zu der offenen Säure aufgebrochen wird. *Violursäure* (eigentlich *Pseudoviolursäure*) wird leicht erhalten, wenn man 20 g Alloxan und 10 g Hydroxylaminchlorhydrat in 150 g Wasser löst und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Auch die reinste Säure löst sich im reinsten Wasser intensiv violett auf. Der aus dem grünlichen Silbersalz und Methyljodid in ätherischer Verdünnung in geringer Ausbeute erhaltene *Pseudoviolursäuremethylester*, $C_5H_5O_4N_3$, kristallisiert aus Ligroin in kleinen, fast farblosen Blättchen, zersetzt sich gegen 270° und löst sich in allen Lösungsmitteln, auch in Wasser und Alkalien, mit schwach gelblicher Farbe. Die wässerige, verdünnte Lösung der Violursäure wird beim Erwärmen dunkler, beim Abkühlen schwächer violett. Die Leitfähigkeitsbestimmungen zeigten, daß die Violursäure mit steigender Temperatur sehr viel stärker wird. Die Anomalien des elektrischen Verhaltens bei verschiedenen Temperaturen gehen parallel mit der direkt sichtbaren, abnormen Veränderlichkeit der Farbenintensität der Violursäurelösungen mit der Temperatur. *Min.*

H. Geisenheimer und R. Anschütz. Über die Produkte der Einwirkung von Harnstoff auf Dioxobernsteinsäureester [1]). — Wie die bisherigen Untersuchungen [2]) gezeigt haben, entstehen bei der Einwirkung von Orthodioxoverbindungen auf Harnstoff Kondensationsprodukte von je 1 Mol. der Dioxokörper mit 2 Mol. Harnstoff unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Bei Wiederholung der Harnstoffreaktion mit dem reinen Dioxobernsteinsäureester haben die Verfasser gefunden, daß hierbei keine Kondensation, sondern stets eine Anlagerung von 1 Mol. Harnstoff an 1 Mol. des Esters stattfindet. Das als *Monureïn des Dioxobernsteinsäureesters* (*Monureïndioxybernsteinsäureäthylester*) bezeichnete Additionsprodukt,

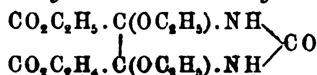


[1]) Ann. Chem. 306, 38—71. — [2]) Vergl. die Zusammenstellung der Literatur im Original.

ist ein durchaus beständiger Körper, der zur Wasserabspaltung nicht geneigt ist. Zur Darstellung des Monureïns werden 6 g Harnstoff in 18 g Eisessig gelöst, zu der noch lauwarmen Lösung 20,2 g Dioxobernsteinsäureester zugegeben und das ganze während etwa sechs Stunden auf 65 bis 70° erwärmt. Das Monureïn ist löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigsäure, weniger in Essigester, nicht löslich in Kohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, zersetzt sich gegen 164° unter Gasentwickelung, reagiert neutral und wird von Phenylhydrazin nicht angegriffen. Aus Alkohol scheidet es sich in Krusten, bei sehr langsamer Kristallisation in kleinen, durchsichtigen Täfelchen ab; aus Wasser erhält man durchsichtige, farblose Kristalle des rhombischen Systems ($a:b:c = 0{,}77068:1:3{,}30967$). Durch Erwärmen des Monureïns mit Acetylchlorid und Eisessig auf 80 bis 100° entsteht der *Monureïndiacetdioxybernsteinsäureäthylester*,

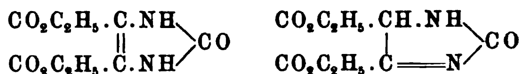


welcher nach dem Umkristallisieren aus Äther bei 158 bis 159° schmilzt. *Monureïndioxyureïnamid*, $C_5H_8O_5N_4$, bildet sich aus dem Monureïn und Ammoniak in alkoholischer Lösung, stellt ein weißes Pulver dar und zersetzt sich bei 179° unter Gasentwickelung. *Monureïndiäthoxybernsteinsäureäthylester*,

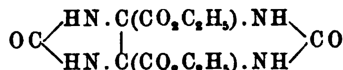


entsteht aus Dioxyureïnsäureester, Harnstoff und alkoholischer Salzsäure, schmilzt unter Gasentwickelung bei 187 bis 188°, ist in Chloroform, Alkohol, Essigäther, Aceton leicht, weniger gut in Benzol, gar nicht in Äther und Petroläther löslich; vom warmen Wasser wird er beträchtlich aufgenommen und scheidet sich aus Alkohol oder heißem Wasser in feinen Nadeln ab. Der Ätherester bildet sich auch beim Erwärmen des Monureïns mit alkoholischer Salzsäure und geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur in das Tetramid, das *Monureïndiamidosuccinamid*, $C_5H_{10}O_3N_6$ (kleine, weiße Wärzchen), über. Dieses Amid schmilzt bei 290° noch nicht. Beim Erhitzen des Monureïns oder des Ätheresters mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit absolutem Alkohol bildet sich der *Körper* $C_9H_{12}O_5N_2$, welcher sich aus Chloroform auf Zusatz von Äther in Nädelchen abscheidet und nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 200 bis 201° schmilzt. Für

diese Substanz, welche in heißem Wasser, Alkohol, Essigäther, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in heißem Benzol wenig löslich, in Ligroin und Äther fast unlöslich ist, kommen die folgenden beiden Strukturformeln in Betracht:



Die Bildung des von Geldermann und Anschütz[1]) erhaltenen *Diureïns des Dioxyweinsäureesters (Diureïnbernsteinsäureäthylesters)*,



findet nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoff statt. Die Reaktion führt stets über den oben erwähnten Ätherester, welcher seinerseits unter dem Einfluß der Salzsäure bei Wasserbadtemperatur Harnstoff aufnimmt und unter Austritt von 2 Mol. Alkohol in das Diureïn übergeht. Letzteres zersetzt sich bei 268 bis 269°. *Diureïnbernsteinsaures Ammonium*, $C_2(NHCONH)_2(CO_2NH_4)_2 + H_2O$, bildet sich durch Kochen des Diureïns mit Ammoniumcarbonat in wässeriger Lösung und scheidet sich in großen Kristallaggregaten aus, die aus rhombischen Kriställchen zusammengesetzt sind. *Diureïnbernsteinsaures Silber*, $C_6H_4O_6N_4Ag_2$, ist ein kristallinischer, lichtbeständiger Niederschlag. *Diureïnbernsteinsäure*, $C_6H_6O_6N_4$, scheidet sich aus heißem Wasser in Kristallaggregaten ab, ist in Eisessig schwer löslich und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 183 bis 184°. *Monureïn des Dioxobernsteinsäuremethylesters (Monureïndioxybernsteinsäuremethylester)*, $C_7H_{10}O_7N_2$, aus Dioxobernsteinsäuremethylester und Harnstoff, kristallisiert aus Methylalkohol oder aus warmem Wasser in rhombischen Kristallen ($a:b:c = 0{,}738\,61 : 1 : 3{,}049\,92$) und schmilzt unter Gasentwickelung bei 179 bis 180°. Beim Behandeln mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 bei Wasserbadtemperatur wird das Monureïn fast völlig zerstört; bei gewöhnlicher Temperatur findet keine Einwirkung statt. *Monureïndimethoxybernsteinsäuremethylester*, $C_9H_{14}O_7N_2$, scheidet sich stets in Form weißer Krustenstückchen ab. Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des entsprechenden Äthylkörpers, mit dem Unterschied, daß die Substanz in kaltem Wasser leichter gelöst bleibt; auch der bittere Geschmack ist ihr eigen. Schmelzp. 200 bis 201° unter Zersetzung. *Diureïnbernsteinsäuremethylester*, $C_8H_{10}O_6N_4$, entsteht bei wiederholtem Eindampfen

[1]) Ann. Chem. 261, 131; JB. f. 1890, S. 770.

von Dioxobernsteinsäuremethylester mit salzsäurehaltiger, methylalkoholischer Harnstofflösung, kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln und zersetzt sich gegen 280° unter Gasentwickelung. *Monomethyldiureïn des Dioxobernsteinsäureäthylesters (Monomethyldiureïnbernsteinsäureäthylester)*, $C_{11}H_{16}O_6N_4$, bildet sich durch Einwirkung des Methylharnstoffs auf den Ätherester in chlorwasserstoffhaltiger, alkoholischer Lösung im Rohr bei 100°, kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln und schmilzt unter Gasentwickelung bei 248 bis 249°. Wird ein Gemisch von Dioxobernsteinsäureester und Thioharnstoff in alkoholischer Lösung unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt, so entsteht ein *Additionsprodukt*, $C_9H_{14}O_6N_2S$, welches rhombische Kriställchen bildet ($a:b:c = 0{,}737\,61:1:3{,}244\,32$) und bei 150 bis 151° unter Gasentwickelung schmilzt. Der Körper ist in Alkohol und Essigester leicht löslich, in Chloroform fast unlöslich und gegen Reagenzien unbeständiger als die Monureïne. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Abscheidung eines hellgelben, schwefelhaltigen, bei 204° schmelzenden Körpers. *Min.*

Emil Fischer. Synthesen in der Puringruppe [1]). — Um den Überblick über das große Gebiet der Purinkörper möglichst zu erleichtern, hat Verfasser in der vorliegenden Abhandlung seine Beobachtungen, welche in zahlreichen, über einen Zeitraum von 18 Jahren zerstreuten Abhandlungen niedergelegt sind, systematisch zusammengestellt. Da der synthetische Ausbau der Puringruppe in den Hauptpunkten jetzt beendet zu sein scheint, und damit die Geschichte der Harnsäure einen gewissen Abschluß gefunden hat, so gibt Verfasser zunächst einen historischen Rückblick auf die wichtigsten chemischen Tatsachen in diesem für die organische Chemie, die Biologie und die Heilkunde gleich interessanten Gebiete. Den übrigen Bericht hat Verfasser in folgende Kapitel eingeteilt: 1. Struktur und Nomenklatur der Purinkörper; 2. Synthetische Methoden; 3. Überblick über die Gewinnung und die Struktur der einzelnen Purinkörper; 4. Spaltungen der Purinkörper; 5. Einfluß der Struktur auf die physikalischen Eigenschaften und die Metamorphosen der Purinkörper; 6. Physiologische und pharmakologische Bedeutung der chemischen Beobachtungen. — Von neuen Purinderivaten beschreibt Verfasser nur das *1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-thiopurin (Thiokaffeïn)*, $C_8H_9O_2N_4 . SH$, welches durch Erhitzen von Chlorkaffeïn (1 Tl.) mit einer normalen Lösung von KSH (15 Tln.) auf dem Wasserbade ent-

[1]) Ber. 32, 435—504.

steht; es kristallisiert aus viel heißem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 316° (corr.) und geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Kaffeïn über. — Zum Schlusse gibt Verfasser die folgende, die Orientierung auf dem Gebiete wesentlich erleichternde *tabellarische Übersicht* über die Purinkörper, welche alle vom Verfasser und seinen Mitarbeitern dargestellten Verbindungen und außerdem die natürlich vorkommenden Glieder dieser Gruppe enthält. Zur Unterscheidung sind die letzteren nebst einigen von anderen Autoren dargestellten Substanzen durch einen Stern markiert. Bezüglich der Literatur vergl. das Original.

Purine.

Purin	9-Methylpurin
7-Methylpurin	

Monohalogenpurine.

7-Methyl-2-chlorpurin	9-Methyl-2-chlorpurin
7-Methyl-2-jodpurin	9-Methyl-2-jodpurin

Dihalogenpurine.

2, 6-Dijodpurin
7-Methyl-2, 6-dichlorpurin

Trihalogenpurine.

2, 6, 8-Trichlorpurin	9-Methyl-2, 6, 8-trichlorpurin
7-Methyl-2, 6, 8-trichlorpurin	

Monoxypurine.

*6-Oxypurin (Hypoxanthin)	9-Methyl-6-oxypurin
8-Oxypurin	9-Methyl-8-oxypurin
7-Methyl-2-oxypurin	*1, 7-Dimethyl-6-oxypurin
7-Methyl-6-oxypurin	7, 9-Dimethyl-8-oxypurin
7-Methyl-8-oxypurin	

Dioxypurine.

*2, 6-Dioxypurin (Xanthin)	*3, 7-Dimethyl-2, 6-dioxypurin (Theobromin)
6, 8-Dioxypurin	3, 7-Dimethyl-2, 8-dioxypurin
*7-Methyl-2, 6-dioxypurin (Heteroxanthin)	7, 9-Dimethyl-6, 8-dioxypurin
*1-Methyl-2, 6-dioxypurin	1, 9-Dimethyl-6, 8-dioxypurin
3-Methyl-2, 6-dioxypurin	*1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxypurin (Kaffeïn)
7-Methyl-6, 8-dioxypurin	1, 7, 9-Trimethyl-6, 8-dioxypurin
9-Methyl-6, 8-dioxypurin	3, 7, 9-Trimethyl-2, 8-dioxypurin
*1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxypurin (Theophyllin	
*1, 7-Dimethyl-2, 6-dioxypurin (Paraxanthin)	

Trioxypurine.

* Harnsäure
1-Methylharnsäure
*3-Methylharnsäure
7-Methylharnsäure
9-Methylharnsäure
* δ-Methylharnsäure
1, 3-Dimethylharnsäure
1, 7-Dimethylharnsäure
3, 7-Dimethylharnsäure
1, 9-Dimethylharnsäure
* 3, 9-Dimethylharnsäure
7, 9-Dimethylharnsäure
1, 3, 7-Trimethylharnsäure (Hydroxykaffeïn)
1, 3, 9-Trimethylharnsäure
3, 7, 9-Trimethylharnsäure
1, 7, 9-Trimethylharnsäure
1, 3, 7, 9-Tetramethylharnsäure
1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-methoxypurin (Methoxykaffeïn)
1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-äthoxypurin
7, 9-Dimethyl-8-oxy-2, 6-diäthoxypurin

Monoaminopurine.

*6-Aminopurin (Adenin)
7-Methyl-2-aminopurin
7-Methyl-6-aminopurin
7-Methyl-8-aminopurin
*9-Methyl-6-aminopurin

Diaminopurine.

7-Methyl-2, 6-diaminopurin.

Oxyhalogenpurine.

7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin
1, 7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin
8-Oxy-2, 6-dichlorpurin
6-Oxy-2, 8-dichlorpurin
7-Methyl-8-oxy-2, 6-dichlorpurin
9-Methyl-8-oxy-2, 6-dichlorpurin
7, 9-Dimethyl-8-oxy-2, 6-dichlorpurin
1, 7-Dimethyl-6-oxy-2, 8-dichlorpurin (Dimethyldichlorhypoxanthin)
2, 6-Dioxy-8-chlorpurin (Chlorxanthin)
2, 6-Dioxy-8-brompurin (Bromxanthin)
3-Methyl-2, 6-dioxy-8-chlorpurin
9-Methyl-6, 8-dioxy-2-chlorpurin
1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-8-chlorpurin (Chlortheophyllin)
1, 3-Dimethyl-2, 6-dioxy-8-brompurin (Bromtheophyllin)
1, 7-Dimethyl-2, 6-dioxy-8-chlorpurin (Chlorparaxanthin)
3, 7-Dimethyl-2, 6-dioxy-8-chlorpurin (Chlortheobromin)
3, 7-Dimethyl-2, 6-dioxy-8-brompurin (Bromtheobromin)
3, 7-Dimethyl-2, 8-dioxy-6-chlorpurin
1, 9-Dimethyl-6, 8-dioxy-2-chlorpurin
7, 9-Dimethyl-6, 8-dioxy-2-chlorpurin
*1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-chlorpurin (Chlorkaffeïn)
*1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-brompurin (Bromkaffeïn)
1, 7, 9-Trimethyl-6, 8-dioxy-2-chlorpurin
7-Methyl-6-äthoxy-2-chlorpurin
6-Äthoxy-2, 8-dichlorpurin
7-Methyl-8-äthoxy-2, 6-dichlorpurin
9-Methyl-8-äthoxy-2, 6-dichlorpurin
2, 6-Diäthoxy-8-chlorpurin
7-Methyl-6, 8-diäthoxy-2-chlorpurin
9-Methyl-?-diäthoxy-?-chlorpurin
7-Methyl-?-oxy-?-äthoxy-2-chlorpurin
7, 9-Dimethyl-8-oxy-?-äthoxy-?-chlorpurin

Aminohalogenpurine.

7-Methyl-6-amino-2-chlorpurin
7-Methyl-6-Methylamino-2-chlorpurin
6-Amino-2, 8-dichlorpurin (Dichloradenin)
7-Methyl-6-amino-2, 8-dichlorpurin
7-Methyl-8-amino-2, 6-dichlorpurin
9-Methyl-6-amino-2, 8-dichlorpurin

Aminooxypurine.

*2-Amino-6-oxypurin (Guanin)
6-Amino-2-oxypurin
6-Amino-8-oxypurin
7-Methyl-2-amino-6-oxypurin (7-Methylguanin)
1, 7-Dimethyl-2-amino-6-oxypurin (1, 7-Dimethylguanin)
3, 7-Dimethyl-6-amino-2-oxypurin
2-Amino-6, 8-dioxypurin
6-Amino-2, 8-dioxypurin
7-Methyl-6-amino-2, 8-dioxypurin
7-Methyl-8-amino-2, 6-dioxypurin
3, 7-Dimethyl-6-amino-2, 8-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-amino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-methylamino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-äthylamino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-hydrazino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-benzalhydrazino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-azoimido-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-anilino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-nitroanilino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-benzoylanilino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-p-toluidino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-o-toluidino-2, 6-dioxypurin
1, 3, 7-Trimethyl-8-m-xylidino-2, 6-dioxypurin
2, 6-Diamino-8-oxypurin

Aminooxyhalogenpurine.

2-Amino-6-oxy-8-brompurin (Bromguanin)
6-Amino-8-oxy-2-chlorpurin
7-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin
9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin
3, 7-Dimethyl-6-amino-2-oxy-8-chlorpurin
6-Amino-2-äthoxy-8-chlorpurin
2-Amino-8-oxy-6-chlorpurin
2-Amino-8-oxy-6-jodpurin
7-Methylhydrazinochlorpurin
Hydrazomethylchlorpurin

Thiopurine.

7-Methyl-6-thiopurin
7-Methyl-?-thiopurin
7-Methyl-6-methylthiopurin
7-Methyl-2, 6-dithiopurin
2, 6, 8-Trithiopurin
7-Methyl-2, 6, 8-trithiopurin
7-Methyl-2-oxy-6-thiopurin
7-Methyl-2-äthoxy-6-thiopurin
2, 6-Dioxy-8-thiopurin
7-Methyl-6-thio-2-chlorpurin
1, 3, 7-Trimethyl-2, 6-dioxy-8-thiopurin (Thiokaffeïn)

Min.

Emil Fischer. Vermischte Beobachtungen in der Puringruppe[1]. — 9-Methyltrichlorpurin liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° als Hauptprodukt das *9-Methyldichloradenin* (9-Methyl-6-amino-2,8-dichlorpurin), $C_6H_5N_5Cl_2$, welches aus heißem Wasser in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 260 bis 261° kristallisiert. Als Nebenprodukt entsteht eine zweite *Verbindung*, $C_6H_5N_5Cl_2$ (Nädelchen aus Wasser, Schmelzp. 314° unter Zersetzung), welche nicht ganz rein erhalten wurde und vermutlich das isomere 9-Methyl-8-amino-2,6-dichlorpurin ist. — Die sogenannte α-Dimethylharnsäure bildet sich, wie der Verfasser findet, durch weitere Methylierung der α-Monomethylharnsäure [3-Methylharnsäure][2] und ist mithin als *3,9-Dimethylharnsäure* zu betrachten. Wird diese Säure mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid auf 145 bis 155° im Ölbade erhitzt, so bildet sich das *9-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin* vom Schmelzp. 272 bis 273°. — 7-Methylharnsäure gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° das 7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin, welches durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Pentachlorid auf 155 bis 160° in 7-Methyltrichlorpurin übergeht. Bei Abwesenheit von Phosphorpentachlorid erhält man neben unverändertem 7-Methyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin eine *Verbindung* $C_{10}H_7ON_8Cl_3$, welche in Alkali unlöslich ist, aus Aceton in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 281° (corr.) kristallisiert und bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium das 7-Methyl-8-oxypurin liefert. *Min.*

Manfredi Albanese. Über die Bildung von 3-Methylxanthin aus Kaffeïn im tierischen Organismus[3]. — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen über das Verhalten des Kaffeïns im tierischen Organismus zeigt Verfasser, daß das nach Kaffeïnfütterung im Harn des Hundes auftretende Monomethylxanthin identisch mit dem von E. Fischer und Ach[4] dargestellten 3-Methylxanthin ist. *Min.*

M. Krüger und P. Schmidt. Über das Verhalten von Theobromin, Paraxanthin und 3-Methylxanthin im Organismus[5]. — Wie Albanese[6] gezeigt hat, ist das nach Verfütterung von Kaffeïn an Hunde erhaltene Monomethylxanthin mit 3-Methylxanthin identisch. Schon früher hatten Bondzynski und Gottlieb[7] nach Verfütterung von Theobromin an Hunde, Kaninchen

[1] Ber. 32, 267—273. — [2] Fischer und Ach, Ber. 31, 1980; JB. f. 1898, S. 1487. — [3] Ber. 32, 2280—2282; Gazz. chim. ital. 29, II, 304. — [4] Ber. 31, 1980; JB. f. 1898, S. 1487. — [5] Ber. 32, 2677—2682. — [6] Vergl. vorstehendes Referat. — [7] Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 36, 45; JB. f. 1895, S. 1457.

und Menschen, ebenso nach Verabreichung von Kaffeïn ein Monomethylxanthin erhalten, welches mit Heteroxanthin identifiziert wurde. Bei Wiederholung der von Bondzynski und Gottlieb angestellten Versuche haben nun die Verfasser gefunden, daß sowohl im Kaninchen- wie im Hundeharn neben unverändertem Theobromin beide aus letzterem zu erwartende Methylxanthine, 3- und 7-Methylxanthin, enthalten sind. Das Kaninchen scheidet der Hauptmenge nach 7-Methylxanthin neben wenig 3-Methylxanthin aus, beim Hunde überwiegt letzteres. — Von Krüger und Salomon war die Vermutung ausgesprochen worden, daß das unter den Purinbasen des menschlichen Harns vorkommende 1-Methylxanthin aus dem 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin) durch Abspaltung der in 7-Stellung befindlichen Methylgruppe entstehe. Wie die Versuche der Verfasser zeigen, findet nun im Organismus des Kaninchens dieser Vorgang tatsächlich statt. *Min.*

Martin Krüger. Über den Abbau des Kaffeïns im Organismus des Hundes [1]). — Nach Kaffeïnverabreichung beim Menschen erhielt Albanese [2]) ein Dimethylxanthin in Form von mikroskopisch kleinen, kristallinischen Fragmenten. Verfasser glaubt, daß Albanese ein Gemisch oder einen unreinen Körper in Händen gehabt hat, der zufällig den Stickstoffgehalt eines Dimethylxanthins zeigte. Bei Wiederholung der Versuche bei Hunden hat Verfasser folgende Resultate erhalten. Aus dem Harn eines großen Hundes wurden nach Verabreichung von 6 g Kaffeïn 0,215 g 3-Methylxanthin und ein Gemisch von 0,297 g anderer Basen isoliert. Bei einem in größerem Maßstabe mit 50,5 g Kaffeïn ausgeführten Versuch gelang es, neben unverändertem Kaffeïn und dem erwähnten 3-Methylxanthin alle drei Dimethylxanthine: Theobromin, Paraxanthin und Theophyllin mit Sicherheit nachzuweisen. Die Menge dieser Körper betrug, auf 100 g verfüttertes Kaffeïn umgerechnet: 6,6 g Kaffeïn, 1,9 g Theobromin und 4,61 g 3-Methylxanthin. Die Ausscheidung des Paraxanthins erreicht höchstens die des Theobromins, Theophyllin (7,4 g) spielt unter den Dimethylxanthinen die Hauptrolle. Wie diese Versuche zeigen, wird im Organismus des Hundes das Molekül des Kaffeïns von allen drei Methylgruppen aus in Angriff genommen, doch ist wie beim Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) die 7-Methylgruppe am wenigsten widerstandsfähig und es entsteht durchaus analog: aus Kaffeïn Theophyllin, wie aus Theobromin 3-Methylxanthin

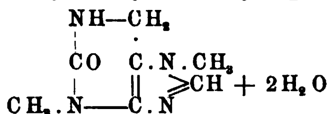
[1]) Ber. 32, 2818—2824. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 35. 461; JB. f. 1895, S. 1458, 2721.

entstanden war. Nur als Nebenprodukte treten die beiden anderen Dimethylxanthine, Paraxanthin und Theobromin, auf. *Min.*

Martin Krüger. Über den Abbau des Kaffeïns im Organismus des Kaninchens[1]. — Während der Abbau des Kaffeïns beim Hunde durch die Produkte Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) und 3-Methylxanthin gekennzeichnet ist, sind diese Körper im Kaninchenharn nach Verfütterung von Kaffeïn nicht nachzuweisen, dagegen treten auf: Paraxanthin (1,7-Dimethylxanthin), Heteroxanthin und 1-Methylxanthin, das sind dieselben methylierten Xanthine, welche auch im menschlichen Urin gefunden sind. Die bisher mit Theobromin und Kaffeïn angestellten Versuche haben gezeigt, daß beide Körper in den verschiedenen Organismen in gesetzmäßiger Weise abgebaut werden: beim Hunde ist die 7-Methylgruppe beweglicher als die 3-Methylgruppe, daher entsteht aus 3,7-Dimethylxanthin (Theobromin) der Hauptmenge nach 3-Methylxanthin und aus 1,3,7-Trimethylxanthin (Kaffeïn) 1,3-Dimethylxanthin (Theophyllin). Beim Kaninchen dagegen ist die 3-Methylgruppe weniger beständig als die 7-Methylgruppe, und man erhält daher aus 3,7-Dimethylxanthin 7-Methylxanthin und aus 1,3,7-Trimethylxanthin 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin). *Min.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Paraxanthin aus (8)-Chlorkaffeïn. [D. R.-P. Nr. 105050][2]. — Durch Erhitzen von Chlorkaffeïn und Phosphorpentachlorid in molekularen Mengen erhält man ein zweifach gechlortes Produkt *(3',8-Dichlorkaffeïn)*, welches sich beim Erhitzen mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien unter Bildung von *Chlorparaxanthin* zersetzt. Letzteres wird dann durch Reduktionsmittel (Jodwasserstoff, Jodphosphonium) zu *Paraxanthin* reduziert. *Sd.*

Julius Tafel. Über Desoxytheobromin[3]. — Das *Desoxytheobromin (3,7-Dimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurin)*,



entsteht nach der Gleichung: $C_7H_8O_2N_4 + 4H = C_7H_{10}ON_4 + H_2O$ bei der elektrolytischen Reduktion des Theobromins. Die wasserfreie Verbindung sintert gegen 200° etwas zusammen und schmilzt gegen 215°. Aus wässeriger Lösung kristallisiert die

[1]) Ber. 32, 3336—3337. — [2]) Patentbl. 20, 811. — [3]) Ber. 32, 3194—3206; vergl. auch daselbst, S. 68.

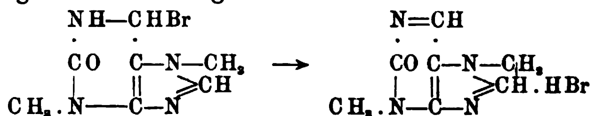
und Menschen, ebenso nach Verabreichung von Kaffeïn ein Monomethylxanthin erhalten, welches mit Heteroxanthin identifiziert wurde. Bei Wiederholung der von Bondzynski und Gottlieb angestellten Versuche haben nun die Verfasser gefunden, daß sowohl im Kaninchen- wie im Hundeharn neben unverändertem Theobromin beide aus letzterem zu erwartende Methylxanthine, 3- und 7-Methylxanthin, enthalten sind. Das Kaninchen scheidet der Hauptmenge nach 7-Methylxanthin neben wenig 3-Methylxanthin aus, beim Hunde überwiegt letzteres. — Von Krüger und Salomon war die Vermutung ausgesprochen worden, daß das unter den Purinbasen des menschlichen Harns vorkommende 1-Methylxanthin aus dem 1,7-Dimethylxanthin (Paraxanthin) durch Abspaltung der in 7-Stellung befindlichen Methylgruppe entstehe. Wie die Versuche der Verfasser zeigen, findet nun im Organismus des Kaninchens dieser Vorgang tatsächlich statt. *Mn.*

Martin Krüger. Über den Abbau des Kaffeïns im Organismus des Hundes [1]. — Nach Kaffeïnverabreichung beim Menschen erhielt Albanese [2]) ein Dimethylxanthin in Form von mikroskopisch kleinen, kristallinischen Fragmenten. Verfasser glaubt, daß Albanese ein Gemisch oder einen unreinen Körper in Händen gehabt hat, der zufällig den Stickstoffgehalt eines Dimethylxanthins zeigte. Bei Wiederholung der Versuche bei Hunden hat Verfasser folgende Resultate erhalten. Aus dem Harn eines großen Hundes wurden nach Verabreichung von 6 g Kaffeïn 0,215 g 3-Methylxanthin und ein Gemisch von 0,297 g anderer Basen isoliert. Bei einem in größerem Maßstabe mit 50,5 g Kaffeïn ausgeführten Versuch gelang es, neben unverändertem Kaffeïn und dem erwähnten 3-Methylxanthin alle drei Dimethylxanthine: Theobromin, Paraxanthin und Theophyllin mit Sicherheit nachzuweisen. Die Menge dieser Körper betrug, auf 100 g verfüttertes Kaffeïn umgerechnet: 6,6 g Kaffeïn, 1,9 g Theobromin und 4,61 g 3-Methylxanthin. Die Ausscheidung des Paraxanthins erreicht höchstens die des Theobromins, Theophyllin (7,4 g) spielt unter den Dimethylxanthinen die Hauptrolle. Wie diese Versuche zeigen, wird im Organismus des Hundes das Molekül des Kaffeïns von allen drei Methylgruppen aus in Angriff genommen, doch ist wie beim Theobromin (3,7-Dimethylxanthin) die 7-Methylgruppe am wenigsten widerstandsfähig und es entsteht durchaus analog aus Kaffeïn Theophyllin, wie aus Theobromin 3-Methylxanthin

[1]) Ber. 32, 2818—2824. — [2]) Arch. experim. Pathol. u. Pharmakol. 35, 461; JB. f. 1895, S. 1458, 2721.

entsteht [illegible]
$+ H_2O$ [illegible]
wasserfrei [illegible]
schmilzt [illegible]

Base in steifen, dünnen Nadeln oder dünnen Prismen; ebenso kristallisiert die wasserfreie Substanz beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung in Benzol. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in warmem Essigester und Chloroform. Die wasserfreie Base löst sich in heißem Alkohol ziemlich schwer, noch schwerer in warmem Benzol und Essigester, leicht in Chloroform. Von verdünnten Mineralsäuren wird der Körper leicht gelöst, von Alkalien nicht leichter als von Wasser. Bezüglich des Verhaltens der Base gegen Reagenzien vergleiche das Original. Fehlingsche Lösung bleibt selbst bei kurzem Kochen unverändert; ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reduziert. Nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Kaliumchlorat gibt die Base eine schöne Murexidfärbung. Das Chlorhydrat, $C_7H_{11}ON_4Cl$, ist in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol auch in der Wärme sehr schwer löslich und kristallisiert aus Wasser in großen Prismen. Das Chloroplatinat ist ein goldgelber, feinkörniger Niederschlag; das Pikrat, $C_{13}H_{13}O_8N_7$, wird als goldgelber, feinkristallinischer Niederschlag abgeschieden und zersetzt sich bei etwa 205°. Die Mercurichloridverbindung, $C_7H_{10}ON_4 . HgCl_2$, fällt als dicker, weißer, feinkristallinischer Niederschlag aus und wird beim längeren Erhitzen mit Wasser zersetzt. Bei der Bromierung des Desoxytheobromins in Chloroform- oder Eisessiglösung entsteht das *Bromhydrat eines Monobromdesoxytheobromins*, $C_7H_9ON_4Br . HBr$, welches sehr leicht Bromwasserstoff verliert. Beim Umkristallisieren des Bromierungsproduktes aus Eisessig oder aus Alkohol findet eine teilweise Umlagerung in 3,7-Dimethyl-2-oxypurinhydrobromid im Sinne folgender Gleichung statt:



Diese Umlagerung wird beim Behandeln der genannten Kristallisationen mit Wasser vollständig. *3,7-Dimethyl-2-oxypurin*, $C_7H_8ON_4 + 2H_2O$, wird am besten durch Bromierung des Desoxytheobromins in Eisessiglösung oder durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf eine solche Lösung dargestellt. Es kristallisiert aus konzentrierter, heißer, wässeriger Lösung in farblosen Blättchen oder Prismen und schmilzt wasserfrei bei 256 bis 257° (uncorr.) Die wasserfreie Base braucht von siedendem Alkohol etwa 22 Tle., von kochendem Chloroform 60 bis 70 Tle. zur Lösung, in heißem Essigester löst sie sich sehr schwer, noch schwerer in Benzol.

Das Chlorhydrat, $C_7H_8ON_4 . HCl$, bildet stark lichtbrechende, farblose, in Alkohol unlösliche, in Wasser leicht lösliche Prismen. Das Bromhydrat, $C_7H_9ON_4Br + H_2O$, kristallisiert aus konzentrierter, heißer, wässeriger Lösung in großen, farblosen Prismen, ist in heißem Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol sehr schwer löslich. Das Bisulfat, $C_7H_8ON_4 . H_2SO_4$, ist kristallinisch, das Pikrat, $C_{13}H_{11}O_8N_7 + H_2O$, ist in warmem Wasser leicht löslich und kristallisiert in langen, steifen, dünnen Prismen. Das Chloroplatinat, $(C_7H_9ON_4)_2PtCl_6$, kristallisiert aus heißem Wasser in goldgelben, flächenreichen Prismen, aus verdünnteren Lösungen in mikroskopischen, spitzen Rhomben. Das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin bildet sich auch bei der Methylierung des 7-Methyl-2-oxypurins, welches aus 7-Methyl-2,6-dichlorpurin nach der von E. Fischer [1]) angegebenen Methode dargestellt wurde. *Min.*

F. Filsinger. Die Untersuchung der Kakaofabrikate auf Gehalt an Kakaoschalen [2]). — Zum Nachweis von Kakaoschalen in Kakaofabrikaten schlämmt der Verfasser 5 g mit Äther entfetteten Kakaos bezw. Schokolade mehrmals mit Wasser, bis das über dem Bodensatze stehende Wasser sich nicht mehr trübt. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und mikroskopisch untersucht. Die Ergebnisse stimmen untereinander genügend überein und harmonieren mit den Tatsachen der Praxis. Der Schalengehalt im Kakao aus ungeschälten Bohnen betrug zwischen 6 bis 8 Proz. Auch in reinem Kakao findet sich ein gewisser Schalengehalt, da die Schälmaschinen nicht quantitativ im Sinne des Analytikers arbeiten. Eine Bestimmung des Rohfasergehalts nach Weender hält Verfasser für durchaus notwendig. *Gthr.*

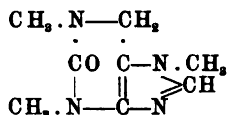
Andrea Archetti. Über ein sehr empfindliches Reaktiv des Kaffeïns [3]). — Kaffeïn, vielleicht auch Harnsäure, läßt sich im Urin durch eintretende Grünblaufärbung erkennen, wenn man diesen mit heißer, salpetersäurehaltiger Ferricyankaliumlösung versetzt. Die letztere wird durch die Purinkörper des Harns reduziert, zum Teil durch Salpetersäure oxydiert, so daß Berlinerblau entsteht. Kaffeïn gibt die Reaktion am stärksten. *Gthr.*

Thomas B. Baillie und Julius Tafel. Über Desoxykaffeïn [4]). — Die weitere Untersuchung des Desoxykaffeïns, $C_8H_{12}ON_4$, welches bei der elektrolytischen Reduktion des Kaffeïns in schwefelsaurer Lösung entsteht, hat gezeigt, daß dieses Reduktions-

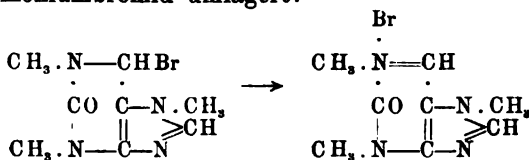
---

[1]) Ber. 32, 2557 u. 2559. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 5, 27—30. — [3]) Boll. chim. farm. 38, 340—341; Ref. Chem. Centr. 70, II, 453. — [4]) Ber. 32, 3206—3220; vergl. auch daselbst, S. 69.

produkt die Konstitution eines *1,3,7-Trimethyl-2-oxy-1,6-dihydropurins,*



besitzt. Mit dieser Auffassung stehen die Produkte der Spaltung des Desoxykaffeïns mit kochender Barytlösung im Einklang. Dabei treten eine in reiner Form noch nicht abgeschiedene Aminosäure (wahrscheinlich α-Methylamino-β-oxybuttersäure), neben Ameisensäure und Kohlensäure, ferner 1 Mol.-Gew. Ammoniak und 2 Mol.-Gew. Methylamin auf. Das Desoxykaffeïn besitzt das einfache Molekulargewicht und liefert, mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydiert, die Murexidreaktion sehr deutlich. Das Desoxykaffeïn unterscheidet sich in der Beständigkeit gegen Alkali sehr scharf vom Kaffeïn, welches von Alkali schon in der Kälte aufgespalten wird. Umgekehrt ist das Desoxykaffeïn gegen warme Säuren weniger beständig, als das Kaffeïn; die bei der Einwirkung von Säuren auf Desoxykaffeïn auftretenden Zersetzungsprodukte wurden nicht näher untersucht. Das schon früher (l. c.) analysierte Hydrochlorid des Desoxykaffeïns kristallisiert aus siedendem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 220° unter Gasentwickelung. Das Sulfat, $C_8H_{12}ON_4 . H_2SO_4$, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, kristallisiert aus heißem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 205 bis 210°. Das Nitrat fällt alsbald erstarrendes Öl aus. Die *Kupferchlorürverbindung,* $C_8H_{12}ON_4 . CuCl$, bildet farblose, asbestähnliche Nädelchen, ist in kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlöslich und zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser ganz allmählich. Das *Desoxykaffeïnjodmethylat,* $C_9H_{15}ON_4J$, ist in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert aus Alkohol in großen Prismen. Die Bromierung des Desoxykaffeïns in Chloroform- oder Eisessiglösung führt wahrscheinlich primär zu einem Monobromdesoxykaffeïn, welches aber ebensowenig wie das Monobromdesoxytheobromin[1]) in reinem Zustande faßbar ist, sondern sich sehr rasch nach folgendem Schema in ein Ammoniumbromid umlagert:



[1]) Vergl. diesen JB., S. 1430.

Beim Behandeln des Desoxykaffeïns in Eisessiglösung mit Bleisuperoxyd entsteht das dem eben formulierten Ammoniumbromid entsprechende Acetat, aus welchem man durch Zersetzen mit Alkali das *3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd*, $C_8H_{12}O_2N_4 + 2H_2O$, erhält. Diese Base kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nädelchen, schmilzt bei 167° unter Gasentwickelung, ist bei 20° in etwa 12 Tln., bei Siedetemperatur in etwa $^1/_5$ Tl. Wasser löslich; sie löst sich auch sehr leicht in Alkohol, schwer dagegen in Chloroform; sie ist ferner recht schwer löslich in Essigester und Aceton, noch weit schwerer in Benzol, fast unlöslich in Äther. Kaliumpermanganat wird von der wässerigen Lösung der Base sofort entfärbt. *Salze:* das Chlorid, $C_8H_{11}ON_4Cl$, fällt in farblosen, zum Teil drusenförmig gruppierten Spießen aus, ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich und zersetzt sich gegen 225°; das Bromid, $C_8H_{11}ON_4Br$, ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenfalls leicht in heißem Alkohol, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, dicken Tafeln und zersetzt sich gegen 260° allmählich unter Verkohlung; das Chloroplatinat, $(C_8H_{11}ON_4)_2PtCl_6 + 2H_2O$, bildet orangegelbe Nädelchen, zersetzt sich bei 256 bis 257° und kristallisiert aus heißem Wasser in derben, gelben Prismen; das Chloraurat ist in heißem Wasser schwer löslich und kristallisiert beim Erkalten in sechsseitigen Blättern. Das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin-1-methylhydroxyd läßt sich auch aus dem Produkte der Addition von Jodmethyl an das 3,7-Dimethyl-2-oxypurin [1]) bereiten, wenn man es mit Alkali behandelt. Beim Erhitzen von Dimethyloxypurinmethylhydroxyd im Wasserstoffstrome auf 180° bilden sich unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung Kaffeïn (Schmelzp. 234°) und Desoxykaffeïn. *Min.*

J. Gadamer. Über Kaffeïnbestimmung in Tee, Kaffee und Kola [2]). — Die vorliegende Arbeit wurde unternommen, um die von Hilger-Juckenack [3]) und von C. C. Keller [4]) vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden des Kaffeïns in kaffeïnhaltigen Drogen und Präparaten auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen. I. *Tee.* Bei der Untersuchung einer größeren Anzahl von Handelssorten des Tees erhielten bekanntlich Hilger und Juckenack Werte, die recht erheblich hinter den C. C. Kellerschen zurückstanden. Während letzterer im Durchschnitt von 50 Proben

[1]) Vergl. Tafel, Ber. 32, 3194; diesen JB., S. 1429. — [2]) Arch. Pharm. 237, 58—68. — [3]) Forschungsber. über Lebensm. 4, 49 u. 145; JB. f. 1897, S. 1669. — [4]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1897, S. 105; JB. f. 1897, S. 1669.

3,064 Proz. Kaffeïn, und zwar 1,78 Proz. als Minimum, 4,24 Proz. als Maximum ermittelte, wurden von den ersteren im Durchschnitt von 8 Proben 1,56 Proz. als Mittel, 1,12 Proz. als Mindest- und 1,989 Proz. als Höchstgehalt gefunden. Als Untersuchungsmaterial diente bei den Versuchen des Verfassers ein Souchong im Preise von acht Mark pro Kilo. Nach C. C. Keller wurde rund 3 Proz. Kaffeïn gefunden, während das Ergebnis nach Hilger-Juckenack im Durchschnitt noch nicht ganz 2,2 Proz. war, also um reichlich ein Viertel niedriger. Da das nach C. C. Keller erhaltene Kaffeïn ganz rein war, so konnte der Fehler nur in der Hilger-Juckenackschen Methode liegen. Die Versuche des Verfassers haben gezeigt, daß dem Tee durch Wasser das Kaffeïn nur unvollkommen entzogen wird, daß man also einen Fehler macht, wenn man Tee mit Wasser digeriert, von der Flüssigkeit einen aliquoten Teil nimmt und darin den Kaffeïngehalt bestimmt. Weshalb eine relativ größere Menge Kaffeïn in den Teeblättern zurückbleibt, als in die Digestionsflüssigkeit hineingeht, kann Verfasser mit Sicherheit nicht entscheiden. Ausgeschlossen muß jedenfalls die Annahme sein, daß es sich um ein fester gebundenes Kaffeïn handle. Vielleicht kommen hier rein mechanische Kräfte zur Geltung. Die an den Kolapräparaten gemachten Erfahrungen sprechen ferner dafür, daß in völlig trockenen Extrakten, die noch Gerbstoff enthalten, das als Tannat vorhandene Kaffeïn durch Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff nicht mit ausgezogen wird. — II. *Kaffee.* Daß die Kaffeïnbestimmungsmethode von C. C. Keller sich auch auf den ungerösteten Kaffee ausdehnen läßt, hat schon P. Siedler[1]) gezeigt. Verfasser beweist, daß die Kellersche Methode auch für gerösteten Kaffee gut brauchbar ist. Auch hier wird nach Hilger-Juckenack etwas weniger Kaffeïn gefunden, als nach Keller. — III. *Kola* und *Kolapräparate.* Bei den Kolanüssen und den daraus dargestellten Präparaten liegen die Verhältnisse komplizierter, wie bei Tee und Kaffee. Während bei Tee und Kaffee nur der Gesamtkaffeïngehalt in Frage kommt, wird bei den Kolanüssen eine Unterscheidung zwischen freiem und gebundenem Kaffeïn gemacht. Über die Natur des gebundenen Kaffeïns sind die Ansichten noch sehr verschieden. Bei der Kaffeïnbestimmung im Kolapulver nach der Kellerschen Methode erhielt Verfasser folgende Werte:

[1]) Ber. d. deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 8 u. 19.

	Mit Ammoniak Gesamtkaffeïn	Ohne Ammoniak Freies Kaffeïn	Gebundenes Kaffeïn
1.	1,66 Proz.	1,66 Proz.	0,00 Proz.
2.	1,70 „	1,58 „	0,12(?) „
Nach Dieterich .	1,58 „	0,856 „	0,724 „

Diese Resultate zeigen nach Verfasser, daß man nicht berechtigt ist, bei der Kolanuß von freiem und gebundenem Kaffeïn zu sprechen, zumal das als Tannat vorhandene Kaffeïn bei dem Zutritt von Wasser offenbar in seine Bestandteile zerfällt. Für die therapeutische Verwendung kann jedenfalls das sogenannte gebundene Kaffeïn keinen anderen Wert haben, wie das sogenannte freie, da sicherlich die Wirkung im Organismus bei Gegenwart von Wasser erfolgt. In den Fluidextrakten, welche nach Entfernung des Alkohols bei der direkten Extraktion mit Chloroform ohne jeden Zusatz von Alkali ebenfalls ihr gesamtes Kaffeïn abgeben, kann gebundenes Kaffeïn nicht enthalten sein, oder jedenfalls höchstens in Form von sehr leicht dissoziierbaren Salzen, niemals aber in Form eines Esters, wie K. Dieterich[1]) annimmt. *Min.*

W. L. A. Warnier. Beiträge zur Kenntnis des Kaffees[2]). — Der Verfasser teilt aus dem Laboratorium des Kolonialmuseums zu Harlem die Analysenergebnisse einer Reihe in Java kultivierter Liberiakaffeesorten mit und findet die folgenden Werte: Wässeriger Extrakt: 26,98 bis 32,92 Proz.; Säure im Extrakt von 100 g Kaffee in Normalkalilauge: 13,9 bis 33,4 Proz.; alkoholischer Extrakt: 16,60 bis 19,91 Proz.; Säure im Extrakt 6,6 bis 11,1 Proz.; Fett: 12,26 bis 16,48 Proz.; Kaffeïn: 1,00 bis 1,48 Proz.; Asche: 3,74 bis 4,30 Proz.; Phosphorsäure der Asche: 7,87 bis 12,37 Proz.; Kali der Asche: 63,82 bis 79,90 Proz. Ein Vergleich von Java-Arabiakaffee mit Java-Liberiakaffee nach Analysen von guten Sorten des Großhandels wird tabellarisch mitgeteilt. *Gthr.*

T. F. Hanausek. Studien über neue Kaffeearten. I. Bourbonkaffee. [Café Marron][3]). — In der vorliegenden Abhandlung teilt Verfasser die Resultate seiner Untersuchungen über die Morphologie und die anatomische Beschaffenheit des Bourbonkaffees mit. Diese bereits von H. Trillich[4]) erwähnte Kaffeeart stammt

[1]) Apoth.-Zeitg. 1898, S. 678—679. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 351—357; Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1899, Nr. 13. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 545—550. — [4]) Zeitschr. öffentl. Chem. 4, 542.

von einem auf Bourbon wildwachsenden Baume, wahrscheinlich von *Coffea bombonica*, heißt *Café Marron*, wird von den Eingeborenen als Genußmittel verwendet, gelangt aber nicht zur Ausfuhr. Kaffeïn ist in dem Bourbonkaffee nicht enthalten. *Min.*

C. G. Moor und Martin Priest. Kaffee-Extrakte, ihre Zusammensetzung und Analyse [1]). — Verfasser stellen zwei Fragen zur Diskussion: 1. Darf käuflicher Kaffee-Extrakt eine größere Menge Zuckerstoff enthalten, wenn dessen Anwesenheit nicht angegeben ist? 2. Soll für das Kaffeïn, den wertvollsten Stoff im Kaffee, nicht ein Mindestgehalt im Kaffee-Extrakt verlangt werden? Verfasser geben dann 10 Extraktanalysen an.

		Extrakt	Asche	Stickstoff	Kaffeïn
1.	Kaffee-Extrakt	39,9	4,25	0,96	1,98
2.	do.	27,9	0,95	0,15	0,47
3.	do. u. Cichorie .	30,0	0,36	—	0,32
4.	do. do. .	34,8	1,28	0,23	0,54
5.	do. do. .	46,4	0,43	0,06	0,57
6.	do. do. .	37,6	0,36	—	0,02
7.	do.	50,6	0,55	0,41	0,56
8.	do. u. Cichorie .	48,6	1,87	0,37	0,26
9.	do. u. Zucker . .	51,5	2,50	0,38	0,61
10.	do. u. Cichorie .	48,5	1,14	0,30	0,28

Kühn.

Onno Behrends in Norden. Verfahren zur Behandlung von Tee. [D. R.-P. Nr. 101 295] [2]). — Durch Erhitzen des *Tees* im Vakuumapparat durch 20 Minuten bis zu 70° treten die das Aroma enthaltenden Bestandteile der Teeblätter an die Oberfläche derselben, wodurch das Aussehen der Ware verbessert wird. Muffiger und schimmliger Tee wird vorher einem Dampfbade ausgesetzt. *Sd.*

Ed. Polenske und Walter Busse. Beiträge zur Kenntnis der Matesorten des Handels [3]). — Die chemische Untersuchung verschiedener aus Brasilien stammender Matesorten („Gertrudes Superior“, „Anninha“, „Erika“, „Inferior“) ergab die folgenden Werte: Trockenverlust bei 100°: 6,78 bis 7,26 Proz., Asche: 5,44 bis 6,02 Proz., Extrakt: 30,56 bis 36,66 Proz., lösliche Mineralstoffe: 3,95 bis 4,82 Proz., Gerbstoffe: 6,68 bis 9,59 Proz., nicht gerbende lösliche, organische Substanz: 19,93 bis 22,25 Proz.,

[1]) Analyst 24, 281—283. — [2]) Patentbl. 20, 159. — [3]) Arbb. Kaiserl. Ges.-Amts 15, 171—177.

Kaffeïn: 0,50 bis 0,88 Proz. Die Asche enthielt: Mangan als Mn_3O_4: 4,51 bis 6,45 Proz., Fe_2O_3 und Al_2O_3: 3,00 bis 4,21 Proz.

Gthr.

Heinrich Trillich. Über Fa-am-Tee [1]). — Nach einer kurzen Beschreibung der teils grünen, teils gelbbraunen Blätter vom Fa-am-Tee aus Réunion teilt Verfasser die Resultate der chemischen Analyse mit. Trockenverlust bei 98° in vier Stunden 8,36 Proz., in zehn Stunden 8,68 Proz. Eiweißstoffe 5,21 Proz. (0,8336 g Stickstoff); Mineralstoffe 6,35 Proz. Die Extraktion mit Äther und Essigäther lieferte in 14 Stunden 14,94 Proz. Extrakt, die sich durch sechsstündiges Trocknen bei 98° auf 14 Proz. verringerten. Der erste, mit Äther erhaltene, graugrüne Extrakt besaß einen cumarinartigen Geruch, beim zweiten (Essigäther) trat ein eigentümlich stechender Geruch auf, beim dritten (Essigäther) ein solcher nach Zimt. Die Rückstände gaben an kochendes Wasser 4,34 Proz. ab; die Lösung war gelblich, der Rückstand gelblichbraun, der Geruch aromatisch cumarin- und pigmentartig. Durch Kochen der Blätter am Rückflußkühler mit Alkohol entsteht eine schön grüne Lösung (Chlorophyll), aus der beim Erkalten weiße Massen ausfallen. Es waren 2,24 Proz. unlöslich in kaltem Alkohol, von unangenehmem, fettigem Heugeruch, und 16,16 Proz. löslich in kaltem Alkohol, die vorzüglichen Cumaringeruch hatten. Behandelt man die eingedampfte grüne Masse mit heißem Wasser, so entsteht eine braune Lösung, die 9,64 Proz. braunen, nach Cumarin riechenden Extrakt hinterläßt.

Min.

E. Wörner. Ein einfaches Verfahren zur Bestimmung der Harnsäure auf Grund der Fällung als Ammonurat [2]). — Die folgende vom Verfasser vorgeschlagene Methode ist eine Vereinfachung der Hopkinsschen Bestimmung der Harnsäure. 150 ccm Harn werden in einem Becherglase auf 40 bis 45° erwärmt und darin 30 g Chlorammonium aufgelöst. Der Niederschlag vom Ammoniumurat wird nach halb- bis einstündigem Stehen filtriert und mit 10 proz. Ammoniumsulfatlösung chlorfrei gewaschen; dann wird er auf dem Filter in heißer, 1- bis 2 proz. Natronlauge gelöst, das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen und Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Die alkalische Harnsäurelösung wird in einen Kjeldahlkolben gespült, mit 15 ccm konzentrierter

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 2, 348—351. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. 29, 70—77.

Schwefelsäure und etwas Kupfersulfat zerstört und das gebildete Ammoniak in bekannter Weise bestimmt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,0042 g Harnsäure. Geringe Mengen von Eiweiß sind auf die Bestimmung ohne Einfluß, größere wirken störend. Harne mit Urat- oder Phosphatsedimenten können ohne weiteres zur Bestimmung benutzt werden. *Min.*

E. Mallet. Eine Änderung des Verfahrens von Denigès zur Bestimmung der Harnsäure [1]). — 100 ccm Harn werden mit 10 ccm einer Lösung von 160 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser versetzt. Aus 82 ccm des Filtrats wird die Harnsäure nach Denigès mit Kupfersulfat- und Natriumthiosulfat-Seignettesalzlösung oder nach Klüger mit Fehlingscher und Natriumdisulfitlösung ausgefällt, abfiltriert, gewaschen, in 500 ccm 1 proz. Schwefelsäure gelöst und mit $^1/_{10}$-Normalchamäleonlösung titriert. Die verbrauchten Kubikcentimeter (1 ccm = 0,00745 g Harnsäure) geben die cg-Harnsäure im Liter Harn. *Gthr.*

W. Spitzer. Die Überführung von Nucleïnbasen in Harnsäure durch die sauerstoffübertragende Wirkung von Gewebsauszügen [2]). — Horbaczewski [3]) hat nachgewiesen, daß zerkleinerte Milzpulpa bei längerer Digestion mit Wasser bei 50° Xanthin und Hypoxanthin, jedoch unter Bedingungen, die eine Oxydation ermöglichen (Schütteln mit Luft, Blutzusatz, Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd), Harnsäure, aber keine Xanthinbasen liefert. Der Verfasser weist nach, daß Hypoxanthin und Xanthin sich durch den Sauerstoff der Luft bei Anwesenheit gewisser in den Extrakten der Leber und Milz (nicht aber der Nieren, des Pankreas, des Thymus und im Blut) enthaltener Substanzen zu Harnsäure oxydieren. Ebenso bildet sich Harnsäure aus Adenin und Guanin in den Organextrakten beim Durchleiten von Luft, aber in viel geringerem Umfange, als unter gleichen Umständen aus Hypoxanthin und Xanthin. *Gthr.*

C. F. Böhringer und Söhne in Waldhoff bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Monoformaldehydverbindungen der Harnsäure und ihrer Alkylderivate. [D. R.-P. Nr. 102158] [4]). — *Monoformaldehydharnsäure* wird leicht erhalten durch Einwirkung von Formaldehyd auf die alkalische Lösung oder die Alkalisalze der Harnsäure. Die Reaktion ist auch auf die mono- und dialkylierten Homologen der Harnsäure anwendbar. Die neuen Körper

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 82—83; Ref. Chem. Centr. 70, I, 906. — [2]) Pflügers Arch. Physiol. 76, 192—203. — [3]) JB. f. 1891, S. 2305. — [4]) Patentbl. 20, 318.

liefern bei der Reduktion glatt alkylierte Harnsäuren. Bisher wurden dargestellt die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Harnsäure, (3)-, (7)-, (9)-Monomethylharnsäure und (1,3)-Dimethylharnsäure. Die betreffenden Verbindungen sollen in der Pharmacie Verwendung finden. *Sd.*

C. F. Böhringer und Söhne in Waldhoff bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung methylierter Harnsäuren. [D. R.-P. Nr. 105345][1]). — Die bisher nur auf Umwegen erhältliche *7-Methylharnsäure* und *3,7-Dimethylharnsäure* kann man auf direktem Wege aus der Harnsäure gewinnen, indem man die nach dem D. R.-P. Nr. 102158[2]) darstellbaren Oxymethylenverbindungen zweckmäßig in saurer Lösung reduziert: $R{=}N{-}CH_2OH + H_2 = R{=}N.CH_3 + H_2O$. Der Formaldehyd lagert sich nämlich an Harnsäure oder deren Alkylderivate in der (7)-Stellung an. *Sd.*

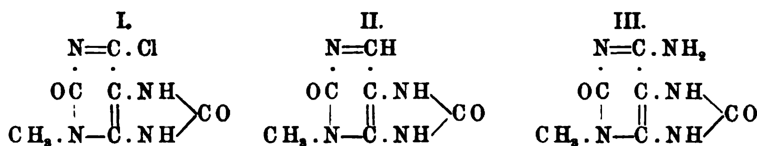
Emil Fischer und Friedrich Ach. Über die Isomerie der Methylharnsäuren[3]). — Durch Methylierung des harnsauren Kaliums in schwach essigsaurer Lösung haben die Verfasser eine neue Monomethylharnsäure erhalten, welche sie als das sechste Isomere ζ-Methylharnsäure nennen. Die neue Verbindung enthält, wie die α- und δ-Methylharnsäure, das Methyl an Stickstoff gebunden, und zwar an der gleichen Stelle drei. Die drei Verbindungen bieten also eine Art von Isomerie dar, welche bisher in der Harnsäuregruppe nicht beobachtet wurde. Daß dieselbe durch Polymerie bedingt sei, ist wenig wahrscheinlich. Bei der geringen Löslichkeit der Verbindungen war allerdings nicht möglich, maßgebende Molekulargewichtsbestimmungen auszuführen, doch spricht die große Ähnlichkeit in den äußeren Eigenschaften der Verbindungen vielmehr für die Gleichheit der Molekulargröße. Eine befriedigende Erklärung dieser Isomerie ist z. Z. nicht möglich. Die *ζ-Methylharnsäure*, $C_6H_6O_3N_4 + H_2O$, kristallisiert aus siedendem Wasser in mikroskopisch kleinen, kurzen Prismen oder scheinbar rechteckigen Tafeln und löst sich in etwa 600 Tln. kochendem Wasser. Sie schmilzt nicht, sondern verkohlt bei höherer Temperatur, gibt mit Salpetersäure sehr stark die Murexidprobe und reduziert ammoniakalische Silberlösung. In wässerigen Alkalien und warmem, verdünntem Ammoniak ist sie leicht löslich. Das Kaliumsalz enthält wahrscheinlich zwei Atome Metall. Das saure Natriumsalz, $C_6H_5O_3N_4Na + 4H_2O$, bildet feine

---

[1]) Patentbl. 20, 873. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 32, 2721—2749; Berl. Akad. Ber. 1899, S. 633.

Nädelchen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Das Baryumsalz, $(C_6H_5O_3N_4)_2Ba + 4H_2O$, kristallisiert in feinen, weißen, meist zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nädelchen oder Prismen. Das saure Calciumsalz, $(C_6H_5O_3N_4)_2Ca + 2H_2O$, kristallisiert aus Wasser in glänzenden Nadeln. Durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird die neue Methylharnsäure in Monomethylalloxan verwandelt. Durch Methylierung der ζ-Methylharnsäure bei 35 bis 40° und bei Anwendung eines Überschusses von Alkali und Jodmethyl entsteht in reichlicher Menge Hydroxykaffeïn neben etwas Tetramethylharnsäure. Die Menge der letzteren wird bedeutend größer, wenn die Reaktion in der Hitze verläuft, weil unter diesen Bedingungen, wie bekannt, das Hydroxykaffeïn auch in Tetramethylharnsäure übergeht. Zwischen 0° und 20° wird neben Hydroxykaffeïn auch 1,3-Dimethylharnsäure erhalten. *3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin*, $C_6H_5O_2N_4Cl + H_2O$ (Formel I), entsteht durch Erhitzen der wasserfreien ζ-Methylharnsäure mit Phosphoroxychlorid auf 130° im Rohr. Es kristallisiert aus siedendem Wasser in glänzenden, derben Nadeln, hat keinen Schmelzpunkt und zersetzt sich beim Erhitzen über 300° allmählich. Es löst sich in 105 bis 110 Tln. kochendem Wasser klar auf, ist schwer löslich in Aceton, Chloroform und Essigester und wird von verdünnten Alkalien oder Alkalicarbonaten leicht aufgenommen. Das Kaliumsalz ist auch in starker Kalilauge noch löslich, während die Natriumverbindung (fast rechtwinkelige Kriställchen) durch konzentrierte Laugen gefällt wird. Das Ammonium- und das Baryumsalz kristallisieren in Nadeln. Das 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin wird durch Salzsäure leicht in Methylharnsäure zurückverwandelt; die aus dem Chlorid regenerierte Methylharnsäure ist ein Gemisch von ζ- und δ-Verbindung. *3-Methyl-2,8-dioxypurin*, $C_6H_6O_2N_4 + 1/2\,H_2O$ (Formel II), entsteht beim Erwärmen des Chlorkörpers mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und Jodphosphonium auf dem Wasserbade und kristallisiert in Prismen oder in Blättchen. Die Base hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur; sie löst sich in ungefähr 35 bis 40 Tln. Wasser, ist ferner leicht löslich in verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und überschüssigem Ammoniak und gibt bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat nicht die Murexidreaktion. Das Silbersalz bildet sehr feine Nädelchen, die Silbernitratverbindung kurze, feine Prismen. Bei der erschöpfenden Methylierung der Base entsteht in reichlicher Menge das 3,7,9-Trimethyl-2,8-dioxypurin vom Schmelzp. 248°. *3-Methyl-6-amino-2,8-dioxypurin*,

$C_6H_7O_2N_5$ (Formel III), bildet sich beim Erhitzen des Methyldioxychlorpurins mit 18 proz. Ammoniak auf 135 bis 140° und scheidet sich aus der Lösung des Chlorhydrats (weiße Nädelchen) auf Zusatz von Ammoniak in Form eines weißen, undeutlichen, kristallinischen Pulvers aus, welches auch in heißem Wasser sehr schwer löslich ist und sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, zersetzt. Die Salze werden schon durch Wasser zersetzt; das Sulfat kristallisiert in feinen Nadeln oder Prismen; das Goldsalz bildet sehr feine, gelbe Nadeln. Kalium- und Natriumsalz der Base sind in Wasser sehr leicht, in konzentrierter Lauge dagegen schwer löslich und kristallisieren beide daraus in sehr feinen, weißen Nädelchen.



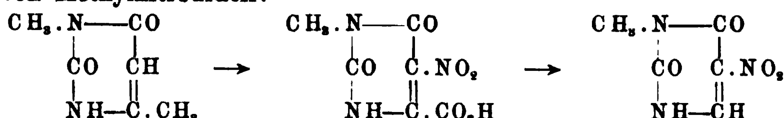
Beim Erwärmen des 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurins mit Jodmethyl und Normalkalilauge auf dem Wasserbade bildet sich *Hydroxykaffeïn*, $C_8H_{10}O_3N_4$, welches aus siedendem Alkohol in weißen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt etwa 341° (corr.) kristallisiert und beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und -pentachlorid in Chlorkaffeïn vom Schmelzp. 188 bis 189° übergeht. — Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140 bis 145° wird das Methyldioxychlorpurin in 3-Methylchlorxanthin, $C_6H_5O_2N_4Cl + H_2O$, verwandelt. — Die δ- und ζ-Methylharnsäure sind in den äußeren Eigenschaften sehr ähnlich. Ein sicheres Unterscheidungsmittel bietet das Verhalten gegen Phosphoroxychlorid bei 130°. Dabei wird die ζ-Säure in ungelöstes 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurin übergeführt, während die δ-Säure größtenteils unverändert bleibt, und der Rest von dem Phosphoroxychlorid unter teilweiser Verwandlung in 3-Methylchlorxanthin gelöst wird. — Durch Erhitzen der δ-Methylharnsäure mit Jodmethyl und Normalkalilauge auf 100° entsteht die Tetramethylharnsäure. Die δ-Methylharnsäure gibt ein neutrales Kaliumsalz, welches sehr feine, farblose, mikroskopische Nädelchen bildet und sich in Wasser leicht löst. Die Verwandlung der ζ-Methyl- in die δ-Methylharnsäure kann leicht mit Hilfe des 3-Methyl-2,8-dioxy-6-chlorpurins ausgeführt werden (s. o.). In kleiner Menge scheint sich ferner die δ-Methylharnsäure beim Erhitzen des Isomeren mit starker Salzsäure auf 100° zu bilden. Ungleich vollkommener findet die Umlagerung beim Erhitzen der ζ-Säure mit Alkalien auf dem Wasser-

bade statt. Die Verwandlung der δ-Methyl- in die ζ-Methylharnsäure erfolgt beim langen Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100°, ist aber nicht vollständig, weil die Reaktion, wie oben erwähnt, auch im umgekehrten Sinne verläuft. — Die Verfasser haben schließlich die Oxydation sämtlicher Monomethylharnsäuren zu Methylallantoin untersucht. Dabei hat sich ergeben, daß α-, δ- und ζ-Methylharnsäure das gleiche Methylallantoin lieferten, welches bei 248 bis 252° (corr. 255 bis 259°) unter Zersetzung schmilzt. Dieselbe Verbindung wird endlich aus der 9-Methylharnsäure erhalten. Im Gegensatz hierzu geben die 1-Methyl- und die 7-Methylharnsäure ein zweites, isomeres, bisher unbekanntes Methylallantoin. Das Resultat steht im Einklang mit den bisherigen Annahmen über die Stellung des Alkyls in den verschiedenen Methylharnsäuren. Die Oxydation wurde vergleichsweise sowohl mit Permanganat wie mit Bleisuperoxyd ausgeführt. In der Mehrzahl der Fälle führen beide zum Ziel. Nur bei der 1-Methylharnsäure gab das Bleisuperoxyd sehr schlechte, aber das Permanganat um so bessere Resultate. Das neue *β-Methylallantoin*, $C_5H_8O_3N_4 + H_2O$, welches aus der 1- und 7-Methylharnsäure erhalten wird, kristallisiert aus Wasser in großen, farblosen, schief abgeschnittenen Prismen, ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt beim raschen Erhitzen bei 219 bis 221° (corr. 225 bis 227°). Beim Erhitzen des β-Methylallantoins mit 60 proz. Jodwasserstoff auf dem Wasserbade entsteht Methylhydantoin vom Schmelzp. 180 bis 181°, welches mit dem durch Methylierung des Hydantoins erhaltenen Produkt identisch ist. *Min.*

Robert Behrend und Emil Dietrich. Über die Konstitution der δ-Methylharnsäure[1]). — Nach E. Fischer[2]) enthalten die δ-Methylharnsäure, die α-Methylharnsäure und die ζ-Methylharnsäure von Fischer und Ach[3]) das Methyl an dasselbe Stickstoffatom 3 gebunden, während die Säure von Fischer und Clemm[4]) die 1-Methylharnsäure darstellt. Die Verfasser kommen aber auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schluß, daß die δ-Säure eine 1-Methylharnsäure ist. Bei der Methylierung des Methyluracils entstehen neben Trimethyluracil zwei verschiedene Dimethyluracile — α-Dimethyluracil vom Schmelzp. 219 bis 220° und β-Dimethyluracil vom Schmelzp. 260° —, welche beide das Methyl an das gleiche Stickstoffatom gebunden enthalten. Die

[1]) Ann. Chem. 309, 260—281. — [2]) Ber. 32, 462; dieser JB., S. 1423 ff. — [3]) Ber. 31, 1980; JB. f. 1898, S. 1487. — [4]) Ber. 30, 3092; JB. f. 1897, S. 1647.

Konstitution der beiden Körper ergibt sich aus dem Verhalten bei der Oxydation. Methyluracil gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetylharnstoff, Oxalsäure, Oxalursäure und Essigsäure. Aus dem β-Dimethyluracil erhält man bei der Oxydation neben Oxalsäure und Essigsäure eine Methyloxalursäure und den Hofmannschen Methylacetylharnstoff, $CH_3.NH.CO$ $NH.CO.CH_3$. Das bei 220° schmelzende α-Dimethyluracil gibt bei der Oxydation keinen Methylacetylharnstoff, sondern nur Methyloxalursäure, welche mit der aus β-Dimethyluracil erhaltenen identisch ist. Mithin müssen beide Dimethyluracile dieselbe Konstitution besitzen. Analog dem Methyluracil wird α-Dimethyluracil durch Salpetersäure in Methylnitrouracilcarbonsäure übergeführt. Letztere spaltet sehr leicht Kohlensäure ab unter Bildung von Methylnitrouracil:



Dieses Methylnitrouracil ist aber identisch mit dem durch Methylierung des Nitrouracils entstehenden, aus welchem die δ-Methylharnsäure dargestellt worden ist. Aus diesen Reaktionen läßt sich nur der Schluß ziehen, daß die δ-Methylharnsäure 1-Methylharnsäure ist. Da aber aus Fischers Versuchen ebenso bestimmt gefolgert werden muß, daß sie 3-Methylharnsäure ist, so müssen bei irgend welchen Reaktionen verwickeltere Umlagerungen stattfinden. *Experimenteller Teil.* Wenn man Kaliummethyluracil mit Jodmethyl behandelt, erhält man stets neben Dimethyluracil viel Trimethyluracil und unverändertes Methyluracil. *α-Dimethyluracil* vom Schmelzp. 220° entsteht vorwiegend, wenn man unter Ausschluß von Wasser und Alkohol bei 140° methyliert; während β-Dimethyluracil (Schmelzp. 260°) in besserer Ausbeute bei der Methylierung in wässerig-alkoholischer Lösung im offenen Gefäß entsteht. Für die Trennung der vier Reaktionsprodukte ist folgendes maßgebend: Methyluracil ist in Chloroform sehr schwer löslich, wesentlich leichter lösen sich die Dimethyluracile und sehr leicht das Trimethyluracil. In Äther, namentlich alkoholhaltigem, lösen sich die Dimethyluracile sehr schwer und können dadurch von dem bedeutend leichter löslichen Trimethyluracil getrennt werden. Methyluracil wird von Äther kaum aufgenommen. β-Dimethyluracil ist in Wasser schwerer löslich als α-Dimethyluracil; letzteres wird am besten durch Kristallisation aus heißem Alkohol, ersteres aus heißem Wasser gereinigt. Das *β-Dimethyluracil*,

$C_6H_8O_2N_2$, kristallisiert in Blättchen oder langnadeligen Formen, völlig rein aber in derben, glasglänzenden Prismen vom Schmelzp. 260°; kaum löslich in Äther, leichter in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser. Wenn man das Methyluracil vollständig in Trimethyluracil überführen will, so muß man einen ziemlich großen Überschuß von Jodmethyl und Kalilauge (je 3 Mol. CH_3J und KOH auf 1 Mol. Methyluracil) verwenden. Die *Methyloxalursäure*, $NH_2.CO.N(CH_3).CO.COOH$, welche bei der Oxydation von α- und β-Dimethyluracil mit Kaliumpermanganat entsteht, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich. Sie schmilzt unter heftiger Zersetzung zwischen 180 und 190° und zerfällt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung ziemlich schnell in Oxalsäure und Methylharnstoff. Das Kaliumsalz ist ziemlich beständig; es scheidet sich gallertartig ab, geht aber oft in derbe, wasserhelle Kristalle über. Die Überführung des α-Dimethyluracils in die *Methylnitrouracilcarbonsäure*, $C_6H_5O_6N_3$, erfolgt beim Behandeln mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und roher Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), welche mit salpetriger Säure gesättigt ist. Das Kaliumsalz der Methylnitrouracilcarbonsäure, $C_6H_4O_6N_3K + H_2O$, scheidet sich in undurchsichtigen, gelblichen Knollen ab und gibt mit Kaliumnitrat ein Doppelsalz von der Formel $C_6H_4O_6N_3K + KO_3N + H_2O$, welches große, durchsichtige, gelbe, monokline Prismen bildet, an der Luft leicht zerfällt und durch Umkristallisieren aus wenig Wasser von 50° in seine Bestandteile zerlegt werden kann. Das Kaliumsalz, $C_6H_4O_6N_3K$, gibt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure ab unter Bildung von Kaliummethylnitrouracil. Das freie *Methylnitrouracil*, $C_5H_5O_4N_3 + H_2O$, kristallisiert aus verdünnter Lösung in langen Nadeln, aus konzentrierter in kurzen, derben Prismen aus; die Kristalle verwittern bei 105° unter Wasserabgabe und schmelzen bei 255 bis 256°. Das aus α-Dimethyluracil bereitete Methylnitrouracil ist identisch mit dem von Lehmann[1]) aus Kaliumnitrouracil und Jodmethyl gewonnenen. *Min.*

Emil Fischer und Friedrich Ach. Über die 1,9-Dimethylharnsäure und die 1,7,9-Trimethylharnsäure[2]). — Behandelt man das 9-Methyl-6-amino-8-oxy-2-chlorpurin[3]) mit salpetriger Säure, so erhält man das *9-Methyl-6,8-dioxy-1-chlorpurin*, $C_6H_5O_2N_4Cl + {}^1/_2H_2O$, welches sich aus Eisessig in kleinen, wetzsteinähnlichen

[1]) Ann. Chem. 253, 78; JB. f. 1889, S. 700 ff. — [2]) Ber. 32, 250—260. — [3]) Ber. 31, 107; JB. f. 1898, S. 1507.

Kriställchen abscheidet, aus kochendem Wasser in langen, verfilzten Nadeln, aus heißem Alkohol, worin es auch schwer löslich ist, in Nädelchen kristallisiert und bei schnellem Erhitzen gegen 320° (corr.) unter Aufschäumen schmilzt. Das Natriumsalz bildet feine Nädelchen, das Baryumsalz glänzende, lange Nadeln. Das Methyldioxychlorpurin löst sich leicht in heißen, verdünnten Alkalien, in rauchender Salzsäure und in konzentrierter Schwefelsäure und gibt nach der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat die Murexidreaktion; durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° liefert es das 9-Methyl-2-amino-6,8-dioxypurin. Das *9-Methyl-6,8-dioxypurin*, $C_6H_6O_2N_4$, wird erhalten, wenn man das obige Methyldioxychlorpurin mit Jodwasserstoff vom spez. Gew. 1,96 und Jodphosphonium auf etwa 60° erwärmt; es zeigt keinen konstanten Schmelzpunkt, kristallisiert aus heißem Wasser in schmalen Prismen, aus heißem Alkohol in kurzen, derben Prismen und ist in verdünnten Alkalien und Ammoniak leicht löslich. Das Natriumsalz bildet feine Nädelchen, die Salze mit Mineralsäuren werden schon durch Wasser zersetzt. Durch Behandeln des 9-Methyl-6,8-dioxy-2-chlorpurins mit einer ungenügenden Menge von Jodmethyl in alkalischer Lösung in der Kälte entsteht das *7,9-Dimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin*, $C_7H_7O_2N_4Cl$, welches am leichtesten aus dem 7,9-Dimethyl-8-oxy-2,6-dichlorpurin durch Behandlung mit heißem, verdünntem Alkali gewonnen wird. Es schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 312° (corr.), scheidet sich aus heißem Eisessig in körnigen Kristallen ab und gibt ein in feinen Nädelchen kristallisierendes Natriumsalz. Wird das 9-Methyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin mit $2^1/_2$ Mol. Jodmethyl in alkalischer Lösung auf 80 bis 90° erhitzt, so geht es in das *1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin*, $C_8H_9O_2N_4Cl$ (feine Nadeln aus kochendem Wasser, Schmelzp. 251 bis 252°), über. *1,7,9-Trimethylharnsäure*, $C_8H_{10}O_3N_4$, bildet sich durch Erhitzen des 1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurins mit rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 im Rohr, schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 348° (corr.) unter starkem Aufschäumen, kristallisiert aus kochendem Wasser oder Alkohol in Nadeln, löst sich leicht in konzentrierter Salzsäure, in verdünnten Alkalien und in Ammoniak und gibt eine in Nadeln kristallisierende Natriumverbindung. *1,9-Dimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin*, $C_7H_7O_2N_4Cl$. Zur Darstellung dieses Körpers wird das 9-Methyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin mit Formaldehyd in alkalischer Lösung behandelt, die gebildete Oxymethylverbindung methyliert und das hierbei resultierende Produkt mit Wasser gekocht. Das 1,9-Dimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin schmilzt

gegen 291° unter Aufschäumen, kristallisiert aus heißem Wasser und heißem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln, löst sich leicht in Ammoniak und in verdünnten Alkalien und gibt, mit Salzsäure und Natriumchlorat behandelt, die Murexidreaktion. *1,9-Dimethyl-6,8-dioxypurin*, $C_7H_8O_2N_4$, bildet sich durch Reduktion der vorhergehenden Verbindung mit rauchendem Jodwasserstoff und Jodphosphonium in der Wärme, kristallisiert aus heißem Wasser oder heißem Alkohol in Nädelchen oder Blättchen, schmilzt bei 360 bis 362° (corr.) und ist in Ammoniak und verdünnten Alkalien leicht löslich. *1,9-Dimethylharnsäure*, $C_7H_8O_3N_4$, bildet sich aus dem 1,9-Dimethyl-6,8-dioxy-2-chlorpurin durch Erhitzen mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 auf 100° im Rohr, zersetzt sich gegen 400° unter Aufschäumen, kristallisiert aus Wasser in flachen, rechteckigen Tafeln, reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlösung, gibt, mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydiert, stark die Murexidreaktion und löst sich leicht in Ammoniak und verdünnten Alkalien. Das Natrium- und Kaliumsalz kristallisieren in Nädelchen. *Min.*

Edmund C. Shorey. Xanthinbasen in Zuckerrohr [1]. — Wenn Zuckerrohrsaft nach der üblichen Klärung mit einigen Tropfen Fehlingscher Lösung zum Sieden erhitzt wird, so entsteht ein weißlicher, bald grün werdender Niederschlag, der von Xanthinstoffen herrührt. Um diese zu isolieren, behandelte Verfasser eine größere Menge des Saftes mit soviel Fehlingscher Lösung, daß der Niederschlag ausgesprochen rot wurde. Derselbe wurde in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, wodurch eine schmutzigbraune Fällung entstand. Bei der Zerlegung mit Salzsäure lieferte der Silberniederschlag einheitliche Kristalle von Guaninhydrochlorid. Xanthinsalz war nicht vorhanden. Das freie *Guanin* wurde nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften identifiziert. In zehn verschiedenen Saftproben von reifem Rohr und in vier Abfallmelassen wurde niemals ein anderer Xanthinstoff als Guanin aufgefunden. Der Zuckerrohrsaft enthält durchschnittlich 0,0025 Proz., die Abfallmelasse aber 0,066 Proz. Guanin. Bei der Analyse des Zuckerrohrs und seiner Produkte kann die Anwesenheit des Guanins zu Irrtümern führen, indem es bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des reduzierenden Zuckers das Gewicht des Kupferoxyduls und des daraus erhaltenen Kupfers vermehrt. Durch eine Lösung von phosphorwolframsaurem Natrium in

---

[1] Amer. Chem. Soc. J. 21, 609—612.

Schwefelsäure wird das Guanin als Sulfat gefällt. Mit salpetersaurem Quecksilber gibt es wie die Amide einen weißen Niederschlag. *O. H.*

C. F. Boehringer und Söhne in Waldhof bei Mannheim. Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Derivaten des Purins (Thiopurinen). [D. R.-P. Nr. 100875][1]). — Ganz analog wie nach E. Fischer[2]) die halogensubstituierten Purine durch Alkalien in Oxypurine übergehen, kann man aus denselben durch Behandeln mit Alkalihydrosulfiden sehr leicht *Thiopurine* gewinnen. Aus den mehrfach halogenisierten Purinen entstehen auf diese Weise zunächst *Halogenthiopurine*, deren Verhalten ganz analog ist jenem der Halogenoxypurine. *Sd.*

Säurenitrile.

P. Lemoult. Untersuchungen über die Polymerisation einiger Cyanverbindungen[3]). — In der beinahe 100 Seiten umfassenden Abhandlung berichtet Verfasser im Zusammenhang über seine in den letzteren Jahren veröffentlichten Untersuchungen[4]) über die Polymerisation von Cyanverbindungen. Dieselben haben zum Zweck gehabt, die Energieveränderungen bei der Umwandlung von Cyan- in Cyanurverbindungen zu erforschen und beziehen sich also in erster Linie auf die Bestimmung der Verbrennungs- und Bildungswärmen der hierher gehörigen Körper. In dem ersten Teile der Abhandlung wird über die experimentellen Resultate berichtet und werden die unmittelbaren Schlußfolgerungen besprochen. Derselbe zerfällt in folgende Unterabteilungen: 1. Cyanchlorid und Cyanurchlorid. 2. Isocyansäureester und Isocyanursäureester. 3. Cyansäure, Cyanursäure und ihre Metallderivate. Cyamelid. 4. Cyanamid, Dicyandiamid und Cyanuramid. 5. Nitrile und Polymere derselben. In diesem Kapitel wird *Cyanmethin*, $[CN(CH_3)]_3$ (Schmelzp. 180°), und *Cyanäthin*, $[CN(C_2H_5)]_3$ (Schmelzp. 189°), besprochen. — In dem zweiten Teile der Abhandlung werden die allgemeinen thermischen Phänomene bei der Polymerisation behandelt. Verfasser vergleicht zu diesem Zwecke je zwei Cyan- bezw. Cyanurverbindungen in bezug auf ihre thermischen Werte. Es ergibt sich als allgemeine Schlußfolgerung, daß bei allen Poly-

---

[1]) Patentbl. 20, 44. — [2]) Vergl. Ber. 28, 2488; 30, 2237 u. 2406; JB. f. 1895, S. 1459; f. 1897, S. 1622, 1657. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 16, 338—432. — [4]) Siehe JB. f. 1895, S. 1487; f. 1896, S. 946; f. 1897, S. 1576; f. 1898, S. 1528.

merisationen Wärmeentwickelung stattfindet (Ausnahme Natriumcyanat), und daß diese, wenn sich die chemische Funktion bei der Polymerisation nicht ändert, wenigstens 30 Cal. beträgt. *Ht.*

D. Lance und R. L. E. de Bourgarde in Paris. Verfahren zur Darstellung von Cyan. [D. R.-P. Nr. 100775][1]. — Man läßt ein Gemenge von Ammoniakgas und Wasserstoff (oder Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Äthylen, Methan) und Stickstoff (aus Luft) im Verhältnisse von 80:2000:200 Raumtln. über glühende Kohlen streichen, wobei sich *Cyanammonium* nach folgenden Gleichungen bildet: $2NH_3 + 2H + 2C = C_2(NH_4)_2$ und $C_2(NH_4)_2 + 2N = 2CN(NH_4)$. *Sd.*

Henri Raymond Vidal in Paris. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoffsäure und Alkylcyaniden. [D. R.-P. Nr. 101391][2]. — Wird Ameisensäure mit Phospham auf 150 bis 200° erhitzt, so erhält man neben m-Phosphorsäure reine *Blausäure*. Verwendet man eine homologe Fettsäure statt Ameisensäure, so resultieren die entsprechenden *Alkylcyanide*. *Sd.*

Julius Bueb und die Dessauer Zucker-Raffinerie-Gesellschaft m. b. H. in Dessau. Verfahren, aus cyanhaltigen Gasen Blausäure zu gewinnen. [D. R.-P. Nr. 104953][3]. — Die cyanhaltigen Gase werden eventuell nach vorheriger Absonderung des Ammoniaks durch hochprozentigen Alkohol geleitet und die gewonnene alkoholische Blausäurelösung entweder einer fraktionierten Destillation unterworfen; oder man leitet die Alkohol- und Blausäuredämpfe in alkoholisches Ätzkali, in welchem sich die *Blausäure* als Cyankalium ausscheidet. Mit dem zuerst beschriebenen Verfahren läßt sich die Aussaturierung der cyanhaltigen Mutterlauge mit Kohlensäure verbinden. Das Alkali fällt als Carbonat aus, während die Blausäure aus der alkoholischen Lösung gewonnen werden kann. *Sd.*

Eduard Riepe in Braunschweig. Verfahren zur Darstellung von Cyankali. [D. R.-P. Nr. 105051][4]. — Pulverisierte Kohle wird mit Kalkhydrat und kohlensaurem Alkali, sowie mit schweren Kohlenwasserstoffen, Melasse und ähnlichen Mitteln vermischt, das Gemisch zu dünnwandigen Briketts oder Hohlziegeln geformt und zur Beseitigung von Verunreinigungen ausgeglüht. Durch diese Briketts wird unter gleichzeitiger Zuführung von Wärme ein Ammoniakstrom mit zeitweiligen regelmäßigen Unterbrechungen geleitet. Dieser dient gleichzeitig als Träger des in Staubform

---

[1]) Patentbl. 20, 25. — [2]) Daselbst, S. 95; vergl. JB. f. 1898, S. 1522. — [3]) Patentbl. 20, 792. — [4]) Daselbst, S. 828.

zuzuführenden und zur *Bildung von Cyankalium* notwendigen kohlensauren Kalis oder Gemisches von Ammoniaksalzen und salpetersauren und kohlensauren Alkalien. Die Zuführung des staubförmigen Materials kann auch durch ein indifferentes Gas stattfinden, doch muß in diesem Falle Ammoniak für sich zugeleitet werden. *Sd.*

M. Berthelot. Über die Doppelcyanide und ihre Statik. I. Gleichgewichte zwischen Blausäure und Säuren, gebunden an alkalische Basen [1]). — Cyankalium wird in verdünnten, wässerigen Lösungen von stärkeren Säuren schon in der Kälte völlig zersetzt. Bei schwächeren Säuren verteilt sich die Base auf die Säuren.

KCN (verd.)	+ HCl	(verd.)	entwickeln	10,7 Cal.,	ber.	10,7
KCN „	+ HNO_3	„	„	10,7 „	„	10,7
KCN „	+ $C_2H_4O_2$	„	„	10,3 „	„	10,3
KCN „	+ C_6H_6O	„	„	1,5 „		
KCN „	+ C_6H_5OK	„	„	— 3,7 „		

Die bei den zwei letzten Reaktionen beobachtete Differenz entspricht den bei der nämlichen Konzentration bestimmten Neutralisationswärmen: 8,2 — 3,0 = 5,2. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden wurden folgende Zahlen erhalten:

H_2S	(verd.) (1 Mol. = 20 Lit.)	+ 2HCN	(verd.) (1 Mol. = 2 Lit.)	entwickeln	4,7 Cal.
Na_2S	„	+ 2HCN	„	„	3,2 „
Na_2S	„	+ HCN	„	„	3,1 „
NaHS	„	+ HCN	„	„	0 „
Na_2S	„	+ KCN	„	„	0 „

Um die Zahlen zu verstehen, muß erinnert werden, daß:

H_2S (verd.)	+ 2KOH	(oder . 2NaOH)	entwickeln	7,7 Cal.
H_2S „	+ KOH	(oder . NaOH)	„	7,7 „

woraus hervorgeht, daß in verdünnter Lösung die Sulfhydrate fast allein exstieren, während die Sulfide von viel Wasser in Sulfhydrate und freies Alkali zerlegt werden. Der bei der ersten Gleichung gefundene Wert 4,7 entspricht 7,7 — 3,0, d. h. ein fast vollständiger Ersatz eines CHN-Moleküls durch 1 Mol. H_2S. Bei Anwendung von Borsäure wurden folgende Zahlen erhalten, aus welchen hervorgeht, daß Borsäure und Blausäure sich auf die alkalische Base verteilen:

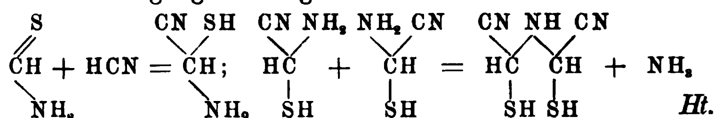
B_2O_3	(verd.) (1 Mol. = 4 Liter)	+ CNH	(verd.) (1 Mol. = 2 Liter)	entwickeln	0 Cal.
$2B_2O_3$	„	+ 2KCN	„	„	14,6 „
$2B_2O_3, Na_2O$	„	+ 2HCN	„	„	— 3,7 „
$2B_2O_3$	„	+ 4KCN	„	„	16,8 „
$2(B_2O_3, K_2O)$	„	+ 4HCN	„	„	11,6 „

Ht.

[1]) Ann. chim. phys. [7] 17, 451—457.

J. A. Muller. Über die fraktionierte Neutralisationswärme der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure verglichen mit der Ferrocyanwasserstoffsäure [1]). — Bei der Neutralisation eines Grammmoleküls *Ferrocyanwasserstoffsäure* mit successive 4 Mol. Kaliumhydroxyd bei 18° in sehr verdünnter Lösung wurden erhalten: 14,15 + 13,86 + 14,07 + 14,10, zusammen 56,18 Cal. Die entsprechenden Zahlen bei *Carbonylferrocyanwasserstoffsäure* (19,6°) waren 14,07 + 13,07 + 13,96, Summa 41,90 Cal. und bei Anwendung von Baryumhydroxyd (17,4°): 14,08 + 14,14 + 13,95, Summa 42,17 Cal. Als Mittelwerte mehrerer Versuche wurden für die Neutralisationswärme der letztgenannten Säure 41,98 Cal. (durch Kaliumhydroxyd bei 19,4° bestimmt) und 42,29 Cal. (durch Baryumhydroxyd bei 18° bestimmt) gefunden. Die Carbonylferrocyanwasserstoffsäure ist also eine starke Säure, von gleicher Acidität wie die Ferrocyanwasserstoffsäure. Der Ersatz einer Gruppe CNH durch CO übt also keinen merklichen Einfluß auf die Acidität aus. *Ht.*

Gustav Hellsing. Über das Chrysean [2]). — Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Cyankaliumlösung erhielt Wallach einen Körper $C_4H_5N_3S_2$, den er *Chrysean* nannte. Man könnte als Zwischenprodukt Thioformamid annehmen. In der Tat reagiert dieses mit Cyankalium unter Bildung von Chrysean, welche Reaktion von Ammoniakentwickelung begleitet ist. Verfasser formuliert den Vorgang wie folgt:



Ht.

A. Hantzsch und G. Osswald. Über Cyanoform [3]). — Es hat sich bei erneuter Untersuchung des von Schmidtmann [4]) entdeckten Cyanoforms gezeigt, daß die Parallele zwischen diesem Körper und Nitroform so überraschend ist, wie man es bei dem sonst recht verschiedenen Verhalten von Nitro- und Cyanverbindungen kaum erwarten sollte. Die Analogie zeigt sich sowohl in bezug auf Salzbildung wie bei der Ätherifizierung. Das Cyanoform ist eine starke Säure, die mit der Trichloressigsäure vergleichbar ist, was um so eigentümlicher ist, als zwei Cyangruppen nur minimal acidifizieren. Die Salze sind offenbar von der Pseudoform abzuleiten, gerade wie bei Nitroform, also: $(CN)_2C:C:N.Me$. Das *Cyanoform*, $CH(CN)_3$, wurde nach Schmidtmann aus dem

---

[1]) Compt. rend. 129, 962—964. — [2]) Ber. 32, 1497—1498. — [3]) Ber. 32, 641—650. — [4]) JB. f. 1896, S. 723.

Dinatriumsalze des Methylencyanids dargestellt. Jedoch wurde nicht Chlor-, sondern Bromcyan angewandt. Wie Schmidtmann angibt, bildet sich bei der Darstellung neben der wässerigen und ätherischen Schicht eine dritte, ölige Zwischenschicht, deren Auftreten jedoch von der Temperatur und der Menge des Äthers abhängig ist. Verfasser glauben, in dieser Schicht eine Verbindung, $CH(CN)_3 + 10 H_2O + 10 (C_2H_5)_2O$, annehmen zu können. Während das reine, unverdünnte Cyanoform sich rasch polymerisiert, ist es in wässeriger Lösung sehr stabil. Derartige, aus dem Silbersalze und einer zur Zersetzung nicht genügenden Menge Salzsäure gewonnene „Isocyanoformlösungen" lassen sich unter Anwendung von Phenolphtaleïn scharf titrieren. Durch Leitfähigkeitsbestimmungen wurde die stark saure Natur des Körpers festgestellt. *Isocyanoformammonium*, $(CN)_2:C:C:N.NH_4$, ist ein schön kristallisiertes Salz, welches mit Ammoniak ein flüssiges Additionsprodukt bildet, wahrscheinlich $C_4N_3.NH_4 + 2 NH_3$. Die sehr beständige Alkoholverbindung des Cyanoforms ist als *Dicyanacetimidoäther*, $(CN)_2CH(NH).OC_2H_5$, anzusehen. — Cyanoformsilber reagiert bei höherer Temperatur mit Methyljodid unter Bildung von *Methylcyanoform* oder *Tricyanäthan*, $CH_3.C(CN)_3$, lange Nadeln vom Schmelzp. 93,5°. Beim Kochen mit Natronlauge bildet sich unter Abspaltung einer Cyangruppe Isobernsteinsäure. Heißes Wasser liefert das entsprechende Nitril, Äthylidencyanid. *Benzylcyanoform (Tricyanäthylbenzol)*, $C_6H_5.CH_2.C(CN)_3$, bildet sich bei Anwendung von Benzyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Es schmilzt bei 138°, ist gegen heißes Wasser beständig, wird aber in alkoholischer Lösung leicht in *Benzylmalonitril*, $C_6H_5.CH_2.CH(CN)_2$, vom Schmelzp. 117,5°, übergeführt. Tetracyankohlenstoff konnte aus dem Cyanoform nicht gewonnen werden. Zum Vergleich wurden Cyanamid, Dicyandiamid, Cyanguanidin und Tricyantriamid auf ihre Salzbildungsfähigkeit untersucht. Sie reagieren alle neutral. Das Phenylcyanamid reagiert dagegen schwach sauer und bildet ein Salz, *Phenylcyanamidkalium*, $C_6H_5.NK.CN$, von stark alkalischer Reaktion. Es ist als weißer Niederschlag aus alkoholischer Lösung durch Äther fällbar. *Ht.*

Louis Henry. Über Äthylenacetonitril [1]). — Die vom Verfasser früher [2]) beschriebene und als ein ungesättigtes Nitril, Vinylacetonitril, $CH_2:CH.CH_2.CN$, angesprochene Verbindung hat sich als ein Trimethylenderivat, *Äthylenacetonitril*, $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>CH.CN$,

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 17—22. — [2]) JB. f. 1898, S. 1518.

erwiesen. Sie liefert nämlich beim Verseifen die früher bekannte Trimethylencarbonsäure, welche bei 16 bis 17° schmilzt und bei 181 bis 182° siedet. Verfasser bemerkt ferner, daß unter den gesättigten Verbindungen mit drei und vier Kohlenstoffatomen die Nitrile und Äthylester in bezug auf Siedepunkt sehr nahe übereinstimmen, während dies bei den ungesättigten Verbindungen derselben Reihen nicht der Fall ist. *Ht.*

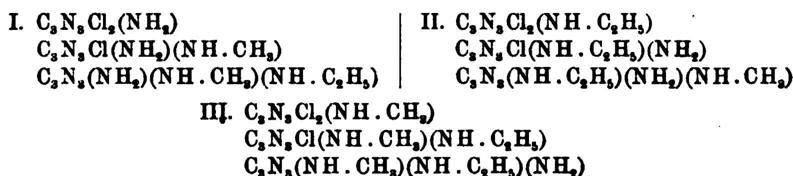
James Walker und John K. Wood. Darstellung und Eigenschaften des festen Ammoniumcyanates [1]. — Außer in früher [2] beschriebener Weise läßt sich das feste *Ammoniumcyanat* gewinnen durch Mischen von Ammoniakgas und Cyansäuredampf bei gewöhnlicher Temperatur, wenn sie mit indifferenten Gasen verdünnt sind. Die Bestimmungen der Umwandlungsschnelligkeit des Cyanats in Harnstoff ergaben, daß die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Temperatur rasch zunimmt und auch durch Feuchtigkeit wesentlich befördert wird. Etwa 3 Proz. des Cyanats werden hierbei zersetzt. Die Molekularwärme bei dieser Umwandlung beträgt 49 Cal., die Bildungswärme des festen Cyanats 738 Cal. und die Lösungswärme — 62,3 Cal., woraus sich die Molekularwärme der Umwandlung in wässeriger Lösung zu 75 Cal. berechnen läßt. Äthylammoniumcyanat lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Äthylharnstoff um. Aus Anilin und Cyansäure in ätherischer Lösung resultiert nicht Phenylammoniumcyanat, sondern Phenylharnstoff. *Ht.*

W. N. Hartley. Über das Absorptionsspektrum und die der Cyanursäure beigelegte Konstitution [3]. — Verfasser hat früher das Spektrum der *Cyanursäure* beschrieben und aus demselben die Trihydroxytriazinstruktur für die Säure hergeleitet. Bei einer erneuten Untersuchung desselben Präparates wurde keine Absorptionsbande beobachtet. Die jetzt erhaltenen Spektra stehen mit der Zusammensetzung $(H.N:C:O)_3$ in voller Übereinstimmung. Eine Verunreinigung des Präparates während der Operation ist ausgeschlossen, weshalb Verfasser vermutet, daß vom Rande der Flasche oder des Korkes eine minimale Verunreinigung den abgewogenen Kristallen angehaftet hat, welche indessen genügt hat, den beobachteten Effekt zustande zu bringen. *Ht.*

Otto Diels. Zur Kenntnis der Cyanurverbindungen [4]. — Ein Beweis für die Symmetrie des Moleküls bei den Cyanurverbindungen ist bisher nicht geliefert worden. Für diesen Zweck hat

[1]) Chem. News 80, 277. — [2]) JB. f. 1898, S. 1528. — [3]) Chem. News 79, 101. — [4]) Ber. 32, 691—702.

Verfasser eine von ihm durchgeführte Reaktionsreihe verwertet. In dem Cyanurchlorid läßt sich bei vorsichtiger Behandlung mit Ammoniak ein Halogenatom gegen Amid vertauschen. In dem so gewonnenen Cyanuraminodichlorid kann ein zweites Chloratom durch Methylamid und das dritte durch Äthylamid ersetzt werden. Durch abwechselnde Einführung dieser Substituenten hat Verfasser folgende drei Reihen von Verbindungen dargestellt:



I. $C_3N_3Cl_2(NH_2)$
$C_3N_3Cl(NH_2)(NH.CH_3)$
$C_3N_3(NH_2)(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$

II. $C_3N_3Cl_2(NH.C_2H_5)$
$C_3N_3Cl(NH.C_2H_5)(NH_2)$
$C_3N_3(NH.C_2H_5)(NH_2)(NH.CH_3)$

III. $C_3N_3Cl_2(NH.CH_3)$
$C_3N_3Cl(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$
$C_3N_3(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)(NH_2)$

Die drei Endprodukte sind identisch, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß der Cyanurring symmetrisch gebaut ist. — Das Cyanurchlorid wurde nach Klasons[1]) Methode aus Chloroform und Blausäure bereitet, jedoch gelingt die Reaktion nur, wenn eine geringe Menge Alkohol, welche polymerisierend wirkt, anwesend ist. Das Cyanurchlorid läßt sich nicht reduzieren, wohl aber gelang es, das nach Liebig bereitete Chlorocyanurdiamin mit Jodwasserstoff und Jodphosphonium in *Diaminocyanurwasserstoff*, $C_3N_3H(NH_2)_2$, überzuführen. Derselbe kristallisiert aus heißem Wasser in schwer löslichen Nadeln, welche bei 325° schmelzen, und ist eine ausgesprochene Base, die schöne Salze bildet. *Diacetyldiaminocyanurwasserstoff*, $C_3N_3H(NH.C_2H_3O)_2$, kristallinische Flocken. Wird Cyanurchlorid in Ätherlösung mit Ammoniakgas behandelt, so bildet sich *Cyanuraminodichlorid*, $C_3N_3Cl_2.NH_2$, welches aus der Ätherlösung in glänzenden Nadeln gewonnen wird. Es schmilzt noch nicht bei 400° und ist nahezu unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser. Beim längeren Kochen geht es in Melanurensäure, $C_3N_3(NH_2)(OH)_2$, über. Auch dieses Chlorid läßt sich reduzieren. Der *Monoaminocyanurwasserstoff*, $C_3N_3H_2.NH_2$, kristallisiert aus Wasser in seideglänzenden Nadeln, die bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Aus dem Dichlorid wurde bereitet *Cyanuraminomethylaminochlorid*, $C_3N_3Cl(NH_2)(NH.CH_3)$, kleine Täfelchen, und *Methyläthylmelamin*, $C_3N_3(NH_2)(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)$, eine in Wasser schwer lösliche, undeutlich kristallisierende Base, die bei 174° schmilzt. Weiter wurden, wie oben erwähnt, dargestellt: *Cyanuräthylaminodichlorid*, $C_3N_3Cl_2.NH.CH_3$, Schmelzp. 107°, *Cyanuraminoäthyl-*

[1]) JB. f. 1886, S. 513.

aminochlorid, $C_3N_3(NH_2)(NH.C_2H_5)Cl$, Schmelzp. 176°, *Cyanurmethylaminodichlorid*, $C_3N_3(NH.CH_3)Cl_2$, vom Schmelzp. 161° und *Cyanurmethylaminoäthylaminochlorid*, $C_3N_3(NH.CH_3)(NH.C_2H_5)Cl$, welches bei 235° schmilzt. Dasselbe liefert mit Ammoniak, wie auch das Cyanuraminoäthylaminochlorid mit Methylamin eine mit dem oben genannten Methyläthylmelamin identische Base. *Ht.*

Otto Diels. Nachtrag zur Kenntnis der Cyanurverbindungen [1]). — Der vom Verfasser in der vorstehend referierten Abhandlung beschriebene *Diaminocyanurwasserstoff* hat sich bei vergleichender Untersuchung mit dem *Formoguanamin* vollkommen identisch erwiesen. Die Guanamine sind also in die Cyanurverbindungen einzureihen. *Ht.*

J. Gadamer. Prüfung des Senföles und des Senfspiritus [2]). — Die Bestimmung des Allylsenfölgehaltes in *Senföl* (und Senfspiritus) durch Überführung in Thiosinamin ist unbequem. Verfasser hat eine Methode ausgearbeitet, bei der das Senföl in Alkohol gelöst, das Allylsenföl durch $^1/_{10}$-norm. Silbernitratlösung und Ammoniak gefällt und das überschüssige Silber mit Rhodanammonium zurücktitriert wird. *Ht.*

J. Gadamer. Zur Gehaltsbestimmung des Senföles und des Senfspiritus [3]). — Die im obigen Referat erwähnte Bestimmungsmethode, welche im wesentlichen eine Übertragung der gewichtsanalytischen Methode von Dietrich in die Maßanalyse bedeutet, ist vom Verfasser weiter geprüft worden. Der Allylsenfölgehalt kann zu niedrig ausfallen, weil die angegebene Menge Silbernitrat zu knapp bemessen ist. Verfasser gibt jetzt folgende Vorschrift: 5 ccm des Senfspiritus werden in einem 100 ccm-Kolben mit 50 ccm $^1/_{10}$-Silbernitratlösung und 10 ccm offic. Ammoniakflüssigkeit 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Auffüllen zur Marke dürfen 50 ccm des klaren Filtrates, nach Zusatz von 6 ccm offic. Salpetersäure und 1 ccm Ferriammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 17,15 und nicht weniger als 16,6 ccm $^1/_{10}$-Rhodanammoniumlösung bis zur Rotfärbung verbrauchen. Analysen von Senfölen verschiedenen Ursprungs werden als Beleg angeführt. *Ht.*

B. Grützner. Bestimmung des Senföles und des Senfspiritus [4]). — Die Versuche des Verfassers bezweckten, eine möglichst einfache Methode zur Bestimmung des Schwefels in Senföl auszuarbeiten und den Prozentgehalt desselben festzustellen. Zu diesem

[1]) Ber. 32, 1219—1220. — [2]) Arch. Pharm. 237, 110—111. — [3]) Daselbst, S. 372—378. — [4]) Daselbst, S. 185—189.

Zwecke wird das Öl in Thiosinamin übergeführt, dieses mit Natriumsuperoxyd oxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen. Das Verfahren gibt unter sich gut übereinstimmende Zahlen und die Versuche mit reinem Thiosinamin zeigen, daß aller Schwefel zur Bestimmung gelangt. *Ht.*

Gunner Jörgensen. Über die Entwickelungsbedingungen und die Zusammensetzung der aus Kruciferensamen, hauptsächlich in Form von Futterkuchen, gewonnenen flüchtigen Senföle [1]). — Zur Beurteilung des Gesundheitsnachteils der zu verfütternden Rapskuchen dient die Menge des daraus sich entwickelnden flüchtigen Senföles. Wenn das Material, mit weißem Senf versetzt und mit Wasser oder Weinsäurelösung angerührt, keinen starken Geruch entwickelt, so ist eine Gefahr nicht zu befürchten. Ist der Senfölgeruch aber stark und 15 Stunden lang bei 40° andauernd, so ist eine schädliche Wirkung wahrscheinlich. Zur quantitativen Bestimmung des Senföles werden 25 g Preßkuchen mit 5 g reinen, weißen Senfes (letzterer wird wegen des geringen Gehaltes an Myrosin in den Preßkuchen zugesetzt und dient zur Beschleunigung der Senfölentwickelung) und 250 ccm einer 0,17 proz. Weinsäurelösung bei gewöhnlicher Temperatur eine Stunde sich selbst überlassen. Hierauf werden etwa 200 ccm in eine mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak beschickte gekühlte Vorlage mit Wasserdampf abdestilliert und am nächsten Tage auf dem Wasserbade eingedampft. Der gebildete Allylthioharnstoff wird getrocknet, gewogen und auf den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl untersucht. Nach Abzug der Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak erhält man die aus 25 g Rapskuchen entwickelte Menge Senföl. *Kühn.*

Gunner Jörgensen. Weitere Untersuchungen über die aus mehreren käuflichen Rapskuchen gewonnenen flüchtigen Senföle [2]). — Um seine früher vorgeschlagene Methode [3]) zur Beurteilung der scharfen Stoffe (Senföle) in Rapskuchen weiter zu prüfen, hat Verfasser eine große Anzahl Analysen gemacht und ferner die Untersuchungen über die Haltbarkeit der Senföle unter verschiedenen Bedingungen fortgesetzt. Die Haltbarkeit wird durch eine „Geruchsprobe“ und die Menge des Senföles durch Überführen in Thiosinamin bestimmt. Mit der Zusammensetzung der Senföle wechselt der Stickstoffgehalt und der Schmelzpunkt des Thiosinamins. *Ht.*

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 51, 311—333; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1531. — [2]) Landw. Vers.-Stat. 52, 269—290. — [3]) JB. f. 1898, S. 1531; vergl. auch vorstehendes Referat.

A. Goldberg in Chemnitz, W. Siepermann in Elberfeld und H. Flemming in Kalk. Verfahren zur Herstellung eines gelben schwefelhaltigen Farbstoffs aus Rhodansalzen. [D. R.-P. Nr. 101804][1]. — Läßt man auf ein auf 160 bis 180° erhitztes Rhodansalz (2 Mol.) unter fortwährendem Umrühren Chlor oder Brom (1 Mol.) einwirken, so resultiert ein gelber, Baumwolle, Leinen, Papier u. s. w. direkt licht- und seifenecht anfärbender *Farbstoff*. In gleicher Weise wirkt Schwefelsäureanhydrid (2 Mol.) unter Bildung eines braunen Körpers von Farbstoffnatur. Bei der Reaktion entweicht schweflige Säure. *Sd.*

Diazo- und Hydrazoverbindungen.

J. Thiele und W. Osborne. Über Diazoamidoverbindungen der Fettreihe[2]. — Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat erhielten die Verfasser *Diazoguanidincyanid*, $C\begin{cases}{=}NH \\ -NH_2 \\ -NH{-}N{=}N{-}CN\end{cases}$. Dasselbe geht nicht etwa in einen sechsgliedrigen Tetrazonring über, sondern ist der erste Repräsentant der rein aliphatischen Diazoamidoverbindungen, da die Verbindung die Kette N–N=N enthält. Längeres Kochen mit Wasser spaltet das Cyanid in Amidotetrazol + Blausäure, andererseits ist der Körper aber kein cyanwasserstoffsaures Diazoguanidin mehr, da er weder durch Säuren noch Alkalien in Blausäure + Diazoguanidin bezw. Umwandlungsprodukte desselben gespalten wird. Nach Beilsteins Vorschlag nennen die Verfasser den hypothetischen Stickstoffwasserstoff $NH_2{-}NH{-}NH_2$ Triazan[3], dementsprechend $NH{=}N{-}NH_2$ Triazen, so daß diese aliphatischen Diazoamidoverbindungen als Abkömmlinge der Triazendicarbonsäure und des Diazoguanidincyanids rationell als Triazendicarbonsäureamidinnitrile zu bezeichnen wären. Im Diazoguanidincyanid lassen sich mit dem Cyanradikal alle die Umsetzungen vornehmen, welche man auch sonst an ihm beobachtet hat, und es entstehen so eine Reihe neuer Diazoamidoverbindungen (Triazenderivate), welche gewisse gemeinsame Eigenschaften besitzen. Durch Säuren wird die CN-Gruppe verseift, und man erhält *Triazendicarbonsäureamidinamid*, $NH_2 . C(NH) . NH . N : N . CO . NH_2$; Hydroxylamin wird addiert

[1] Patentbl. 20, 209. — [2] Ann. Chem. 305, 64—80. — [3] Vergl. folgendes Referat.

unter Bildung von *Triazendicarbonsäureamidinamidoxim*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.C(NOH).NH_2$, Salzsäure und Alkohol führt das Diazoguanidincyanid in bekannter Weise in einen Imidoäther, $NH_2.C(NH).NH.N:N.C\begin{matrix}\lessdot NH \\ \lessdot O.C_2H_5\end{matrix}$, über, dessen Chlorhydrat mit Wasser in den Ester: *Triazendicarbonsäureamidinester*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.COO.C_2H_5$, übergeht. Durch Behandlung mit NH_3 verwandelt sich der Imidoäther in das Amidin: *Triazendicarbonsäurediamidin*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.C(NH)NH_2$. Die so dargestellten aliphatischen Diazoamidoverbindungen sind meist gelb gefärbte Körper, die gut kristallisieren. Mit Säuren bilden sie meist farblose Salze, deren wässerige Lösungen sauer reagieren. (Ausnahme: Triazendicarbonsäurediamidin, welches alkalisch reagiert.) Von den aromatischen Diazoamidoverbindungen unterscheiden sich die aliphatischen durch größere Beständigkeit gegen Säuren und ihr Verhalten gegen Alkalien, in denen die letzteren löslich sind. Beim Erhitzen mit Säuren geben die aliphatischen Diazoamidoverbindungen wie die aromatischen zwei Drittel ihres Stickstoffs aus dem Triazenrest gasförmig ab. Durch Reduktion erhält man aus den aliphatischen Diazoamidoverbindungen Hydrazinabkömmlinge, mit Ausnahme eines Falles [1]), wo das Entstehen eines Triazan (Prozan) derivates nachgewiesen wurde. — *Experimenteller Teil. Diazoguanidincyanid*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.CN$. Bildung aus Diazoguanidinnitrat [2]) und der berechneten Menge Cyankalium in wässeriger Lösung. Feine, gelbe Nädelchen, die sich über 200° bräunen und bei höherer Temperatur unscharf unter Zersetzung schmelzen. In allen organischen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer löslich. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Blausäure und Amidotetrazol. Gibt in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol eine für alle Triazenabkömmlinge charakteristische intensive Violettfärbung. *Triazendicarbonsäureamidinamid*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.CO.NH_2$. Das Chlorhydrat entsteht beim gelinden Erwärmen (60 bis 70°) von Diazoguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure. Weißes Kristallpulver, verpufft bei 139°, ohne zu schmelzen; bei längerem Erhitzen explodiert es schon bei 100 bis 110°. Die freie Base $C_2H_6N_6O + H_2O$ läßt sich aus 20 Tln. Wasser in schönen, gelben Nadeln erhalten. Verpufft bei 139°, ohne zu schmelzen. *Verbindung mit Silbernitrat*, $C_2H_6N_6O + AgNO_3$. Weiße Flocken, die in kaltem Wasser sehr

---

[1]) Vergl. folgendes Referat. — [2]) Thiele, Ann. Chem. 270, 46; JB. f. 1892, S. 914.

schwer, etwas leichter in heißem löslich sind. Löslich in warmer, verdünnter Salpetersäure. *Spaltung des Triazendicarbonsäureamidinamids.* Beim Kochen des Chlorhydrats mit Wasser entwickelt sich reichlich Stickstoff, doch ist die Ausscheidung nicht vollständig; kocht man jedoch mit Säuren oder Alkalien, so wird der ganze Stickstoff frei, außerdem sind Guanidin, Kohlensäure und Ammoniak nachzuweisen. *Triazendicarbonsäureamidinamidoxim*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.(NOH).NH_2$. Bildung aus Diazoguanidincyanid und Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Ammoniak. Gelbe Kristallmasse, die sich bei 144° zersetzt. Läßt sich schwer umkristallisieren, da selbst dabei schon Zersetzung eintritt. Mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung rotbraune Farbenreaktion. Das Amidoxim ist in Wasser leicht löslich und stellt eine zweisäurige Base dar. — Nitrat, $C_2H_7N_7O.2HNO_3$. Weißer Niederschlag, leicht löslich in Wasser, Schmelzpunkt etwa 80° unter Verpuffung mit voraufgehender Bräunung. — Chlorhydrat, $C_2H_7N_7O.2HCl$. Weißer Niederschlag, löslich in Wasser, Schmelzp. 163°. — Sulfat. Weißer Niederschlag vom Schmelzp. 179°. *Triazendicarbonsäureamidinimidoäther*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.C(NH).O.C_2H_5$. Dichlorhydrat, $C_4H_{10}N_6O.2HCl$. Diazoguanidincyanid wird zur Darstellung des Äthers mit Ätheralkohol übergossen und unter Kühlung so lange Salzsäuregas eingeleitet, bis das Cyanid in eine weiße, voluminöse Masse vom Schmelzp. 107 bis 110° übergangen ist. *Triazendicarbonsäureamidinäthylester*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.COO.C_2H_5$, scheidet sich aus kalt konzentrierter Lösung des Chlorhydrates durch Soda aus. Gelbe Kristallwärzchen. Schmelzp. 162°. Geht bei gelindem Erwärmen mit wässerigem Ammoniak in Triazendicarbonsäureamidinamid über. Wird durch Säuren und Alkalien unter Ausscheidung von 2 At. Stickstoff, dem bei Zersetzung in saurer Lösung noch etwas Äthylen, aber nie mehr als $^1/_2$ Mol., beigemengt ist, gespalten. *Triazendicarbonsäurediamidin*, $NH_2.C(NH).NH.N:N.C(NH)NH_2$, wird aus salzsaurem Imidoäther durch absolut alkoholisches Ammoniak gebildet. Die freie Base ist schwer rein zu erhalten. Um sie von Chlorammonium zu trennen, wird das Reaktionsprodukt mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst; aus dieser Lösung fällt Sodalösung das schwer lösliche Carbonat, $(C_2H_7N_7)_2H_2CO_3 + 1^1/_2H_2O$. Dasselbe beginnt bei 150° sich dunkelgelb zu färben und schmilzt bei 165°. *Bsch.*

J. Thiele und W. Osborne. Über Derivate des Triazans [Prozans][1]). — Triazendicarbonsäureamidinamid und Triazendi-

[1]) Ann. Chem. 305, 80—96; vergl. auch das vorstehende Referat.

carbonsäureamidinester addieren leicht H_2SO_3, indem schön kristallisierende Sulfosäuren entstehen. Die Addition erfolgt an den Triazenrest. Die Sulfosäuren, die in beiden obigen Fällen gebildet werden, sind *Triazandicarbonsäureamidinamid-2-sulfosäure*, $NH_2.C(NH).NH.N(HSO_3).NH.CO.NH_2$, und Triazandicarbonsäureamidinester-2-sulfosäure, welche den von Spiegel[1]) beschriebenen Additionsprodukten von Bisulfit an Azoverbindungen und den von Hantzsch und Glogauer[2]) jüngst dargestellten Additionsprodukten der Benzolsulfinsäure an Diazo- und Azoverbindungen entsprechen. Durch Alkalien wird aus beiden Sulfosäuren bei gelindem Erwärmen schweflige Säure abgespalten und die Diazoamidoverbindung regeneriert, die dann bei stärkerem Erwärmen weiter unter Stickstoffabspaltung zerfällt. Brom spaltet ebenfalls schweflige Säure aus den Sulfosäuren ab, welche man als Schwefelsäure wiederfindet. Die Sulfosäure des Säureamids liefert mit 1 Mol. HCl ein gegen Wasser nicht beständiges Chlorhydrat; die Estersulfosäure ist dazu nicht befähigt. Beide Sulfosäuren sind gegen Säuren in der Kälte beständig, in der Wärme wird Schwefelsäure abgespalten. Es bleibt bei dieser Abspaltung aber nicht ein Derivat des Triazans übrig, sondern die Kette von drei einfach gebundenen N-Atomen wird aufgespalten und als Spaltungsprodukte treten auf: Stickstoff, Kohlenoxyd, beim Ester auch etwas Äthylen. Ferner entstehen auch Amidoguanidin, welches bei längerem Erhitzen in bekannter Weise Hydrazin bildet, sowie Guanidin, Kohlensäure, Ammoniak und etwas Ameisensäure. Die Reduktion der aliphatischen Diazoamidoverbindungen verläuft je nach den Umständen verschieden. Im allgemeinen findet, wie bei den aromatischen Diazoamidoverbindungen, Bildung von Hydrazin und Amin statt. Diazoguanidincyanid liefert reichliche Mengen Amidoguanidin; Triazendicarbonsäureamidin-amid und -äthylester geben Guanidin und Semicarbazid bezw. Hydrazincarbonsäureester. Reduziert man aber vorsichtig Triazendicarbonsäureamidinamid mit Zinkstaub und Chlorammonium, so erhält man eine stark reduzierende, leicht zersetzliche Verbindung, welche bei der Oxydation die ursprüngliche Triazenverbindung zurückliefert, sich aber schwer isolieren läßt. Die Verfasser nehmen an, daß in der reduzierten Lösung des Triazendicarbonsäureamidinamids ein Körper mit der Kette –NH–NH–NH– enthalten sei, also ein Derivat des Triazans. Daß dieses Reduktionsprodukt

[1]) Ber. 18, 1479; JB. f. 1885, S. 1610. — [2]) Ber. 30, 2548; JB. f. 1897, S. 2676.

$NH_2.C(NH).NH.NH.NH.CO.NH_2$ mit dem hypothetischen Körper identisch ist, der als Spaltungsprodukt neben Schwefelsäure aus der Sulfosäure entsteht, ergibt sich daraus, daß die bei 0° reduzierte und dann angesäuerte Flüssigkeit beim Erwärmen ein Gasgemisch entwickelt, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie das beim Erhitzen der Sulfosäure gebildete. Die Verfasser nehmen daher an, daß in beiden Fällen Triazanderivate mit der Kette –NH –NH–NH– vorliegen; da dieselben aber nur bei 0° beständig sind, so wird es wohl schwer sein, das Triazan selbst zu isolieren. Experimenteller Teil. *Triazandicarbonsäureamidinester-2-sulfosäure*, $NH_2.C(NH).NH.N(HSO_3).NH.COOC_2H_5$. Weiße Nädelchen aus warmem Wasser. Schmelzp. 180°. Beim Kochen mit Säuren wird der Schwefel nicht als schweflige Säure, sondern direkt als Schwefelsäure quantitativ abgespalten. *Triazandicarbonsäureamidinamid-2-sulfosäure*, $NH_2.C(NH).NH.N(HSO_3).NH.CO.NH_2$. Weiße Nadeln aus warmem Wasser, Schmelzp. 141°. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge spaltet die Sulfosäure quantitativ 2 At. Stickstoff ab unter Bildung von schwefliger Säure. Das Chlorhydrat der Sulfosäure schmilzt bei 105°. Durch Wasser wird es zerlegt. *Bsch.*

R. Stollé. Über die Acetylderivate des Hydrazins[1]. — Während Acethydrazid von Curtius und Schöfer[2] schon früher durch Einwirkung von Essigester auf Hydrazinhydrat dargestellt worden ist, hat Verfasser Di-, Tri- und Tetraacetylhydrazin durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit Essigsäureanhydrid gewonnen. *Diacetylhydrazin* kristallisiert aus heißem Alkohol in Krusten. Schmelzp. 138°. Siedepunkt bei 15 mm Druck 209°. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff; etwas löslich in Chloroform. *Triacetylhydrazin*, farblose, zähflüssige Masse, die auch bei —20° nicht kristallinisch erstarrt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Anscheinend nicht unzersetzt löslich in Wasser, da die wässerige Lösung deutlich sauer reagiert. Siedet bei 180 bis 183° unter 15 mm Druck. Ausbeute schlecht. *Tetraacetylhydrazin* kristallisiert aus Alkohol in schönen Nadeln. In Wasser sehr langsam löslich, schneller beim Erhitzen unter Zersetzung. Schmelzp. 85°. Siedep. 141° bei 15 mm Druck. Unter gewöhnlichem Druck auf 300 bis 350° erhitzt, zerfällt Tetraacetylhydrazin in Essigsäureanhydrid und *Dimethylfurodiazol*. *Bsch.*

---

[1]) Ber. 32, 796. — [2]) J. pr. Chem. [2] 51, 185; JB. f. 1895, S. 1441.

Phosphor-, Arsenverbindungen. Metallorganische Verbindungen.

Fr. Guichard. Über die Chlorphosphine der aliphatischen Reihe[1]). — Die *Monoalkyldichlorphosphine*, $R-PCl_2$, wurden nach der von Michaelis[2]) angegebenen Methode durch Einwirkung von Quecksilberalkyl auf Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohre nach der Gleichung: $HgR_2 + PCl_3 = RHgCl + RPCl_2$ dargestellt und für die Darstellung von Äthylchlorphosphin 15 g Quecksilberäthyl und 45 g Phosphortrichlorid, für die Gewinnung der weiteren Alkyldichlorphosphine 20 g Quecksilberalkyl und 60 g frisch destilliertes Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohre sechs Stunden auf 250° erhitzt. Die so erhaltenen *Monoalkylchlorphosphine* sind leicht bewegliche, klare Flüssigkeiten von einem scharfen und unangenehmen, phosphorartigen Geruch. Sie werden von Wasser sehr leicht und unter lebhafter Erwärmung zersetzt, indem phosphorige Säuren entstehen. Geringe Mengen von Feuchtigkeit färben die Chlorphosphine gelb. Mit Chlor verbinden sie sich leicht zu Tetrachloriden, mit Brom zu Dibromchloriden, welche durch Schwefeldioxyd in die Oxychlorphosphine, mit Wasser in die Phosphinsäuren umgewandelt werden. In der Hitze addieren die Chlorphosphine Schwefel unter Bildung von Sulfochlorphosphinen. Das *Äthylchlorphosphin*, $C_2H_5PCl_2$, siedet bei 114 bis 117° und hat bei 19° das spez. Gew. 1,2952. Das *Normalpropylchlorphosphin*, $n\text{-}C_3H_7PCl_2$, siedet bei 140 bis 143° und hat das spez. Gew. 1,1771 bei 19°. Das *Isopropylchlorphosphin*, $C_3H_7PCl_2$, siedet bei 135 bis 138° und hat bei 23° das spez. Gew. 1,2181. Das *Isobutylchlorphosphin*, $C_4H_9PCl_2$, siedet bei 155 bis 157° und hat bei 23° das spez. Gew. 1,1236. Das *Isoamylchlorphosphin*, $C_5H_{11}PCl_2$, siedet bei 180 bis 183° und hat bei 23° das spez. Gew. 1,1024. Die bei der Zersetzung der Chlorphosphine mit Wasser nach der Gleichung: $RPCl_2 + 2H_2O = RPO_2H_2 + 2HCl$ entstehenden *monoalkylphosphinigen Säuren*, RPO_2H_2, bilden farblose, sirupdicke Flüssigkeiten, welche erst weit unter 0° erstarren. Sie sind in Wasser mäßig leicht, in Alkohol und Äther leicht löslich. Beim Erhitzen zerfallen sie ganz wie die entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe nach der Gleichung: $3RPO_2H_2 = RPH_2 + 2RPO_3H_2$ in Phosphin und Phosphinsäure. Die alkylphosphinigen Säuren sind einbasisch, sie leiten sich von der

[1]) Ber. 32, 1572—1581. — [2]) Ann. Chem. 293, 193; JB. f. 1896, S. 1953 ff.

unsymmetrischen phosphorigen Säure OP(–H, –OH, –OH) durch Ersatz eines Hydroxyls durch Alkyl: OP(–H, –R, –OH) ab. Ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösungen der alkalischen Erden geben mit den alkylphosphinigen Säuren in neutraler Lösung weiße Trübungen. Essigsaures Blei fällt in konzentrierter Lösung einen weißen Niederschlag von unlöslichem alkylphosphinigsaurem Blei. Durch Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung der Säure ein weißer, schwerer, in verdünnter Salzsäure löslicher Niederschlag. Die *äthylphosphinige Säure*, $C_2H_5PO_2H_2$, hat bei 19° das spez. Gew. 1,2952, die *normalpropylphosphinige Säure*, n-$C_3H_9PO_2H_2$, bei 19° das spez. Gew. 1,1418, die *isopropylphosphinige Säure*, $C_3H_9PO_2H_2$, bei 19° das spez. Gew. 1,1891, die *isobutylphosphinige Säure*, $C_4H_9PO_2H_2$, bei 23° das spez. Gew. 1,0740 und die *isoamylphosphinige Säure*, $C_5H_{11}PO_2H_2$, bei 23° das spez. Gew. 1,0613. Das *Ammoniumsalz* der letzteren $C_5H_{11}PO_2HNH_4$ bildet eine weiße, fein kristallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Das *Eisensalz*, $(C_5H_{11}PO_2H)_3Fe$, stellt einen weißen Niederschlag dar. Die durch Hinzuleiten von Chlor zu den Chlorphosphinen unter lebhafter Erwärmung entstehenden *Monoalkyltetrachlorphosphine*, R–PCl_4, bilden gelblichweiße, dem Phosphorpentachlorid sehr ähnliche, an der Luft rasch zu den Oxychlorphosphinen zerfließende Massen. Mit Wasser reagieren sie heftig unter Bildung von Oxychlorphosphin. Beim Erhitzen für sich auf etwa 135° zersetzen sie sich unter Bildung von Phosphortrichlorid und Chloralkyl, zum Teil auch unter Bildung anderer Substanzen. Mit anorganischen Chloriden, z. B. Antimonpentachlorid, verbinden sie sich zu an der Luft sehr leicht zerfließenden Doppelverbindungen, wie $C_4H_9PCl_4 . SbCl_5$. Leitet man Bromdampf über die Alkyldichlorphosphine, so erhält man unter lebhafter Erwärmung ein Alkyldichlordibromphosphin, $RPCl_2Br_2$, als weiße, feste, sehr hygroskopische Masse. Die am besten durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf die frisch dargestellten Tetrachloride zu erhaltenden *Monoalkyloxychlorphosphine*, $RPCl_2O$, bilden farblose, oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeiten von scharfem, weniger unangenehmem Geruch, als die Chlorphosphine, und gehen beim Erwärmen mit Wasser rasch in Lösung, welche beim Eindampfen die betreffende Alkylphosphinsäure hinterläßt. Durch Natriumäthylat entstehen, Alkylester, durch Natriumphenolat flüssige Phenolester, durch Anilin oder Phenylhydrazin in ätherischer Lösung feste, kristallisierende Anilide bezw. Hydrazide. Das *Äthyloxychlorphosphin*, $C_2H_5POCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 75 bis 78° und hat

das spez. Gew. 1,1883 bei 20°. Das *Normalpropyloxychlorphosphin*, n-$C_3H_7POCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 88 bis 90° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,3088. Das *Isopropylchlorphosphin*, $C_3H_7POCl_2$, siedet unter 50 mm Druck hei 82 bis 84° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,3018. Das *Isobutyloxychlorphosphin*, $C_4H_9POCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 104 bis 108° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,2333. Das *Isoamyloxychlorphosphin*, $C_5H_{11}POCl_2$, siedet unter 55 mm Druck bei 122 bis 125° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,1883. Die durch zwei bis drei Stunden langes Erhitzen von 1 Tl. Alkylchlorphosphin mit 3 Tln. grob gepulvertem Stangenschwefel im geschlossenen Rohre auf 120 bis 125° gewonnenen *Monoalkylsulfochlorphosphine*, $RPSCl_2$, sind klare, gelbliche Flüssigkeiten von anfangs schwachem, dann stark reizendem Geruch und gegen Wasser sehr beständig. In wässerigem Alkali lösen sie sich unter Bildung von alkylsulfophosphinsaurem Salz. Eine solche Lösung gibt mit essigsaurem Blei unter Zusatz von Essigsäure einen weißen, schweren Niederschlag von alkylsulfophosphinsaurem Blei. Auch Ester und Hydrazide lassen sich erhalten. Das *Äthylsulfochlorphosphin*, $C_2H_5PSCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 80 bis 82° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,3606. Das *Normalpropylsulfochlorphosphin*, $C_3H_7PSCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 95 bis 98° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,2854. Das *Isobutylsulfochlorphosphin*, $C_4H_9PSCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 110 bis 113° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,2515. Das *Isoamylsulfochlorphosphin*, $C_5H_{11}PSCl_2$, siedet unter 50 mm Druck bei 130 bis 132° und hat bei 20° das spez. Gew. 1,1771. Die entweder durch Oxydation der phosphinigen Säuren mit Salpetersäure oder durch Behandeln der Tetrachlor- oder Oxychlorphosphine mit Wasser entstehenden *Monoalkylphosphinsäuren*, $R{-}PO(OH)_2$, bilden weiße, glänzende, sich etwas fettig anfühlende Kristallschuppen. Die Äthyl- und Propylverbindung sind in Wasser löslich und hygroskopisch, die Butyl- und Amylverbindung in Wasser schwerer löslich. Die *Monoäthylphosphinsäure*, $C_2H_5PO(OH)_2$, schmilzt bei 44°, die *Mononormalpropylphosphinsäure*, $CH_3CH_2CH_2PO(OH)_2$, bei 66°, die *Monoisopropylphosphinsäure*, $(CH_3{-}, CH_3{-})CHPO(OH)_2$, bei 71°, die *Monoisobutylphosphinsäure*, $(CH_3{-}, CH_3{-})CHCH_2PO(OH)_2$, bei 124° und die *Monoisoamylphosphinsäure*, $(CH_3{-}, CH_3{-})CHCH_2CH_2PO(OH)_2$, bei 166°. Der durch Behandeln von 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorphosphin in ätherischer Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natriumphenolat gewonnene *Monoisoamylphosphinsäure-Phenoläther*, $C_5H_{11}PO(OC_6H_5)_2$, stellt eine ölige, schwere, gegen Wasser beständige Flüssigkeit dar. Das

beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Isoamyloxychlorphosphin mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in ätherischer Lösung sich bildende *Monoisoamylphosphinsäurephenylhydrazid*, $C_5H_{11}PO(NHNHC_6H_5)_2$, erscheint als ein sehr leichtes, weißes, in Alkohol und Äther leicht lösliches, bei 134 bis 135° schmelzendes Pulver. Das durch Erhitzen molekularer Mengen von Isoamyloxychlorphosphin und Isoamylphosphinsäure mit wasserfreiem, bei 80 bis 81° siedendem Petroläther gewonnene *Monoisoamylphosphinsäureanhydrid (Phosphinopentan)*, $C_5H_{11}PO_2$, erscheint in kleinen, harten, bei 122° schmelzenden, in Benzol leicht, in Petroläther schwer löslichen Kristallen, und wird von Wasser langsam in die Phosphinsäure umgewandelt. Die *Monoalkylsulfophosphinsäuren*, $RPS(OH)_2$, endlich konnten selbst nicht rein erhalten werden, doch gelang es vermittelst des Isoamylsulfochlorphosphins einige Derivate der Isoamylsulfophosphinsäure zu gewinnen. Der beim Eintragen von Isoamylsulfochlorphosphin in eine alkoholische Natriumäthylatlösung entstehende *Monoisoamylsulfophosphinsäure-Äthyläther*, $C_5H_{11}PS(OC_2H_5)_2$, bildet eine klare, hellgelbe, nicht ganz ohne Zersetzung bei 250 bis 255° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Er hat bei 20° das spez. Gew. 0,9848. Das *Monoisobutylsulfophosphinsäurephenylhydrazid*, $C_4H_9PS(NHNHC_6H_5)_2$, kristallisiert in weißen, bei 128° schmelzenden Blättchen. *Alkyldibromphosphinsäuren* entstehen wohl beim Erhitzen von Phosphortribromid mit Quecksilberalkylen, sind aber sehr schwer rein zu erhalten, und auch die *Dialkylchlorphosphine*, welche sich in geringer Menge als Nebenprodukte bei der Darstellung der Monoalkylchlorphosphine zu bilden scheinen, konnten bis jetzt in reinem Zustande nicht erhalten werden. *Wt.*

Henri Imbert. Neutralisationswärme und Acidimetrie der Kakodylsäure [1]). — Wie Verfasser schon 1897 gefunden, verhalten sich die Monoalkylphosphorsäuren Helianthin gegenüber als einbasische und Phenolphtaleïn gegenüber als zweibasische Säuren, und scheinen hiernach von den drei in der Phosphorsäure vorhandenen, verschiedenen, sauren Funktionen zwei, die stark und die schwach saure, auch nach der Esterifizierung bestehen zu bleiben, was sich auch durch die verschiedenen Werte der Neutralisationswärmen kund gibt. Die Dialkylphosphorsäuren dagegen sind Helianthin und Phenolphtaleïn gegenüber einbasisch, womit auch ihr thermochemisches Verhalten übereinstimmt. Verfasser untersuchte nun, ob die phosphinigen und arsinigen Säuren,

[1]) Compt. rend. 129, 1244—1246.

welche sich von der Phosphorsäure bezw. Arsensäure durch Ersatz von ein oder zwei Hydroxylen durch Alkyle ableiten und sich von den Alkylphosphorsäuren durch den Mindergehalt von 1 oder 2 At. Sauerstoff unterscheiden, ein ähnliches Verhalten zeigen, und fand, daß die *Kakodylsäure (Dimethylarsinige Säure)*, $AsO(-OH, -CH_3, -CH_3)$, sich Helianthin gegenüber neutral, Phenolphtaleïn gegenüber wie eine einbasische Säure verhält, und daß ihre Neutralisationswärme 14,09 bis 14,12 Cal. beträgt. Hieraus und ebenso aus ihrem acidimetrischen Verhalten ergibt sich, daß die *Kakodylsäure* eine schwache einbasische Säure ist, und da sie sich von der Dimethylphosphorsäure, abgesehen von dem Ersatz des Phosphors durch Arsen, durch den Mindergehalt von 2 At. Sauerstoff unterscheidet, so folgt daraus, daß die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs im Molekül die Verstärkung oder Verminderung des Energiegrades der sauren Funktion bewirkt. *Wt.*

Henri Imbert und A. Astruc. Prüfung und Titrierung der Kakodylate [1]). — Die Verfasser benutzten die Eigenschaft der *Kakodylsäure*, $AsO(CH_3)_2OH$, sich gegen Helianthin A neutral und gegen Phenolphtaleïn wie eine einbasische Säure zu verhalten, zur Gehaltsbestimmung von käuflichem *kakodylsaurem Natrium*. Dieses Salz, welches Phenolphtaleïn gegenüber der Theorie nach neutral reagieren sollte, zeigt in Wirklichkeit eine merkliche Acidität, was wahrscheinlich davon herrührt, daß das Salz sich in wässeriger Lösung zum Teil dissoziiert. Zur Gehaltsbestimmung des kakodylsauren Natriums verfährt man nun derart, daß man, um eine $^1/_{10}$-Normallösung zu erhalten, 1,6 g des Salzes in 100 ccm Wasser löst, von dieser Lösung 10 ccm in Gegenwart von Phenolphtaleïn mit einer verdünnten Alkalilösung neutralisiert und die Flüssigkeit dann unter Zusatz einiger Tropfen Helianthin mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure titriert. Hat man n ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure verbraucht, so enthält das untersuchte Salz $n \times 10$ Proz. reines kakodylsaures Natrium. Schließlich wiesen die Verfasser noch darauf hin, daß die Kakodylsäure und die Kakodylate die charakteristischen Molybdän- und Magnesiareaktionen der Arsenverbindungen nicht zeigen. *Wt.*

Felix Lengfeld. Die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf Siliciumchloride [2]). — Löst man 7 g Siliciumtetrachlorid (1 Mol.) in Benzol (200 ccm) und versetzt die Lösung bei einer Temperatur von 5° mit 5,6 g Ammoniak (8 Mol.) ebenfalls in Benzollösung (800 ccm), so fällt *Siliciumtetramid*, $Si(NH_2)_4$, als

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 10, 392—395. — [2]) Amer. Chem. J. 21, 531—537.

weißer, äußerst unbeständiger Niederschlag aus. Dasselbe geht leicht unter Verlust von Ammoniak in *Siliciumdiimid*, $Si(NH)_2$, über, welches ein weißes, im trockenen Zustande beständiges, mit Wasser sich zersetzendes Pulver darstellt. Bei der Einwirkung von Ammoniak im Überschuß auf Siliciumtetrachlorid in Benzollösung bildet sich zuerst Siliciumtetramid und Chlorammonium, und das Siliciumtetramid verwandelt sich dann unter Ammoniakverlust in Siliciumdiimid, welches bis jetzt von dem Chlorammonium nicht getrennt werden konnte. Wird Siliciumtetrachlorid (9 g) in Ligroin (50 ccm) gelöst und diese Lösung unter guter Kühlung mit einer Lösung von Äthylamin (20 g) in Ligroin (400 ccm) versetzt, so erhält man nach der Gleichung: $SiCl_4 + 8\,NH_2C_2H_5 = Si(NHC_2H_5)_4 + 4\,C_2H_5NH_3Cl$, *Siliciumtetraäthylamin*, $Si(NHC_2H_5)_4$, in Gestalt eines farblosen, nicht erstarrenden, unter 20 mm Druck bei 102° siedenden, in den meisten organischen Lösungsmitteln löslichen, mit Wasser sich zersetzenden, in verdünnter Salpetersäure ohne vollständige Zersetzung löslichen Öles. *Wt.*

W. Worobjew. Ein Versuch zur Darstellung des Zinkmethyls [1]. — Unter gleichzeitiger Anwendung von Zinkstaub und Zinkdrehspänen, die er mit 750 g Jodmethyl mischt, erhält Verfasser eine Ausbeute von 78 Proz. Die Reaktion beginnt nach 8 Stunden und ist in 18 Stunden vollständig beendet. *Lj.*

J. Bohm. Die Darstellung von Zinkisopropyl [2]. — 125 g $(CH_3)_2CHJ$ werden nach Markownikoff [3] dargestellt und mit 140 g gut getrocknetem Zinkstaub und soviel Drehspänen versetzt, daß sie aus dem Jodür herausragen. Es wird bei einem Überdruck von etwa 15 cm Hg-Säule gearbeitet. Die Temperatur des Wasserbades wird konstant unter 40° gehalten, da sonst eine Zersetzung des Jodürs unter Gasentwickelung eintritt. Das entstandene Zinkisopropyljodid wird auf dem Sandbade vorsichtig erwärmt und es destilliert das *Zinkisopropyl* unter teilweiser Zersetzung über. Ausbeute 25 Proz. Siedep. 135°. Es entzündet sich nicht so leicht wie die übrigen zinkorganischen Verbindungen. *Lj.*

L. Ssimonowitsch. Die Darstellung von zinkorganischen Verbindungen und die Synthese von Hexan [4]. — Da die alten Darstellungsweisen viel Zeit beanspruchen und schlechte Ausbeuten liefern, wurde von A. Lachmann [5] und G. S. Newth [6]

[1] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 45—46. — [2] Daselbst, S. 46—47. — [3] Ann. Chem. 138, 364. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 38—42. — [5] Amer. Chem. J. 19, 410; JB. f. 1897, S. 1719. — [6] Chemical lecture experiments by G. S. Newth, London 1892.

an Stelle der bis dahin gebräuchlichen Zinkdrehspäne ein Gemenge von Zinkstaub und Kupferoxyd angewandt, doch findet Verfasser bei Wiederholung der letzteren Darstellungsweise, daß einerseits der Zusatz von Kupferoxyd unnötig ist, andererseits die von Newth angewandte Menge Zinkstaub zur vollständigen Beendigung der Reaktion nicht hinreicht. Als Ergebnis seiner Versuche schlägt er vor, je 1 Tl. Zinkstaub und Jodalkyl und 0,1 Tl. Zinkdrehspäne anzuwenden, wobei sämtliches Material sehr gut getrocknet sein muß. Die Temperatur des Wasserbades steigert er allmählich von 80 bis 84° und arbeitet bei einem Überdruck einer Quecksilbersäule anfangs von 8 bis 10 cm, nach Verdrängung der Luft von 17 bis 20 cm. Ausbeute an Zinkäthyl = 91 bis 92 Proz. — Zur Darstellung des *Hexans* wird ZnC_2H_5J nach obigem Verfahren hergestellt und durch einen Tropftrichter Isobutyljodid im Verhältnis: 156 g C_2H_5J zu 184 g C_4H_9J zugegeben. Die Temperatur des Wasserbades wird auf 95° gebracht. Der absteigende Kühler ist mit einer durch Schnee gekühlten Vorlage zur Aufnahme des flüssigen Kohlenwasserstoffs verbunden. Von letzterer führt ein Gasableitungsrohr in einen Gasometer, indem sich die in der Hauptsache entstehenden gasförmigen Kohlenwasserstoffe Äthylen und Isobutylen, wie durch Bromierungsversuche festgestellt wurde, ansammeln. Der in der Vorlage kondensierte, durch wiederholte Destillation und Behandlung bei 100° mit metallischem K und Na gereinigte, gesättigte Kohlenwasserstoff konnte durch die Analyse als C_6H_{14} und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach als Trimethylpropan identifiziert werden. Siedep. = 47,5 bis 50°; $d_0 = 0,7305$. Unter Berücksichtigung der Isomerisationsfähigkeit des Isobutyljodids geht die Reaktion zum allerdings nur kleinen Teil nach folgender Gleichung vor sich: $ZnC_2H_5J + (CH_3)_3CJ = (CH_3)_3CC_2H_5 + ZnJ_2$. Erniedrigung der Temperatur und Anwendung einer geringeren Menge C_4H_9J dürften die Ausbeute an Hexan erhöhen. Die Versuche werden fortgesetzt. *Lj.*

K. A. Hofmann. Substitution von Alkohol und Essigsäure durch Quecksilber [1]). — Verfasser fand im Anschlusse an seine früheren Mitteilungen über Mercarbide [2]) und über Mercurialdehyd [3]), daß Alkohol und Essigsäure durch gewisse Mercuriverbindungen leicht und vollständig substituiert werden. Die durch 20 stündiges Kochen von Quecksilberchlorid (40 g) und Natriumacetat

[1]) Ber. 32, 870—880. — [2]) Ber. 31, 1904; JB. f. 1898, S. 1537. — [3]) Ber. 31, 2212 und 2783; JB. f. 1898, S. 1538 und 1540.

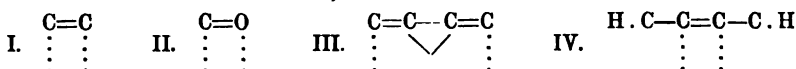
(10 g) mit absolutem Alkohol (200 ccm) und Extrahieren des weißen, blätterig kristallinischen Rückstandes mit Wasser, 15 proz. warmer und 30 proz. kalter Salpetersäure gewonnene *Verbindung*, $C_2Hg_4Cl_4$, wird auch erhalten, wenn man Quecksilberchlorid (40 g) in Alkohol (200 g) löst, die Lösung mit aus 3 g Natrium dargestelltem Natriumäthylat einige Tage kocht und die Masse dann wie oben mit Wasser und Salpetersäure extrahiert. Sie stellt ein glänzend weißes, schuppiges Pulver dar und bildet einen vollkommen durch Chloro-Mercuriquecksilber substituierten Alkohol, für dessen Hydroxyl ein Chlor eingetreten ist. Quecksilberoxyd und Alkalilauge geben mit der Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ nach längerem Erhitzen auf 105 bis 110° neben Di- und Trimercuriessigsäure reichliche Mengen der explosiven *Base*, $C_2Hg_6O_4H_2$. Die Substitution der Essigsäure durch Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid erfolgt beim Erhitzen mit starker Alkalilauge. Erhitzt man 10 g kristallisiertes Natriumacetat mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd, 25 g Ätzkali und 50 g Wasser zwei bis drei Stunden auf 110 bis 120°, extrahiert die Masse dann mit 20 ccm heißem Wasser und wäscht den Rückstand nochmals mit 5 proz. heißer Kalilauge, so ist in den alkalischen Auszügen das *Natrium- bezw. Kaliumsalz einer Oxydimercuriessigsäure*, HOHgHgC–COONa(K), enthalten, während der Rückstand eine polymere *Verbindung* von der Formel $(C_2Hg_2O_3H_2)_x$ enthält, welche mit Alkalien keine Salze bildet, sich aber mit Säuren verbindet. Während die alkalilösliche Hydroxydimercuriessigsäure mit Salzsäure das *Chlorid* $C_2Hg_2Cl_2O_2H_2$ gibt, erhält man aus der polymeren, alkaliunlöslichen Hydroxydimercuriessigsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure das ein gelblichweißes Pulver darstellende *Nitrat*, $C_2Hg_2NO_5H$. Aus Quecksilberjodid (40 g) und essigsaurem Natrium (10 g) entsteht beim Erhitzen mit starker Alkalilauge (20 g Ätznatron und 40 ccm Wasser) auf 105 bis 110° eine schöne, glänzend gelbe, kristallisierte *Verbindung* $JHg(OHg_2){\equiv}C{-}COONa$, die ein Acetat darstellt, dessen drei Methylwasserstoffatome durch eine JHg- und eine OHg_2-Gruppe ersetzt sind. Beim Behandeln derselben mit Salpetersäure erhält man die freie *Säure* $JHg(OHg_2){\equiv}C{-}COOH$ in Gestalt glänzend grünstichig-weißer Blättchen. Wird dieselbe mit einem schwachen Überschuß von verdünnter Silbernitratlösung behandelt, so entsteht eine *Verbindung* $NO_3Hg(HOHg)_2{\equiv}C{-}COOH$, welche eine Essigsäure ist, deren drei Methylwasserstoffatome durch 3 HOHg-Gruppen substituiert sind, von denen eine mit Salpetersäure ein Nitrat gebildet hat. Schließlich wurde beim Kochen von monochloressigsaurem Kalium mit Queck-

silberoxyd und Wasser eine aus Alkohol in weißen, verfilzten Nadeln kristallisierende *Verbindung* (ClHg–, Cl–, H–)C–COOK erhalten, die das Kaliumsalz einer Monochloressigsäure darstellt, in welcher ein Wasserstoffatom durch HgCl ersetzt ist. *Wt.*

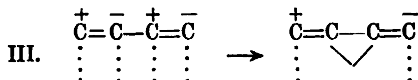
Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Joh. Thiele. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. 1. Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen[1]. — Das Bestreben des Verfassers dieser umfangreichen Abhandlung war, bekannte Erscheinungen heterogener Natur unter ein und demselben Gesichtspunkt zusammenzufassen. Der Grundgedanke der Theorie ist folgender: Körper, denen man Doppelbindung zuschreibt, verwenden zwar zwei Affinitäten jedes der beiden Atome zur Bindung, aber nicht im vollen Umfange. Bei jedem Atom bleibt vielmehr noch ein Affinitätsrest oder eine Partialvalenz bestehen, welche Addition ermöglicht und durch die Symbole I und II veranschaulicht werden kann. (Die punktierten Linien bezeichnen Partialvalenzen.)



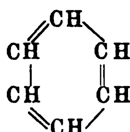
Das System benachbarter Doppelbindungen C=C–C=C addiert nun Wasserstoff (und wie Verfasser zeigt auch Br) an den Enden, indem HC–C=C–CH bezw. BrC–C=C–CBr entstehen. Es hat also die Additionsfähigkeit der mittleren C-Atome zu bestehen aufgehört, d. h. die inneren Ladungen haben sich ausgeglichen (III):

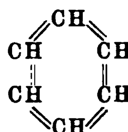


Diese mittlere Doppelbindung ohne Partialaffinitäten bezeichnet Verfasser als „inaktive", die beiden anderen „endständigen" als konjugierte. Findet jetzt an den Enden des Systems III Addition statt, so werden an den mittleren C-Atomen Partialaffinitäten frei, wodurch „aktive" Doppelbindung (IV) entsteht. — Denken wir

[1]) Ann. Chem. 306, 87—142.

uns beim Benzol nun nach Kekulé ein ringförmiges System von drei Doppelbindungen, so erscheint bei abgesättigten Partialvalenzen dasselbe als eine gesättigte Verbindung; der Unterschied in den Stellungen 1.2 und 1.6 fällt damit fort.





Bei Addition von 2 oder 4 At. H an das Benzol können sich die Partialvalenzen nicht mehr ausgleichen; die Additionsprodukte müssen daher ungesättigt sein. Hiermit stimmt auch das thermische Verhalten des Benzols und seiner Hydrüre überein. Die Kekulésche Benzolformel in der vom Verfasser vertretenen Auffassung drückt auch die nahen Beziehungen zwischen der o- und p-Stellung aus und erinnert hierin an die Formel von A. Claus, bei der jedes C-Atom mit dem p-ständigen direkt verbunden ist.
Bsch.

J. W. Brühl. Über die ungesättigten und aromatischen Verbindungen [1]). — Eine Kontroverse zwischen dem Verfasser und J. Thiele über die auf die Konstitution des Benzols bezügliche Stelle in Thieles Abhandlung über „Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen" [2]). *Bsch.*

J. Thiele. Zur Konstitution des Benzols [3]). — Erwiderung des Verfassers auf die Reklamation Brühls (siehe vorstehendes Referat). *Bsch.*

H. E. Armstrong. Erläuterung der Orientierungsregeln bei benzolartigen Verbindungen [4]). (Dritte Notiz.) — Im Anschluß an zwei frühere Mitteilungen [5]) berichtigt und vervollständigt Verfasser dieselben. Damals war er der Ansicht, daß bei Entstehung der Ortho- und Paraverbindungen eine vorherige Addition des einwirkenden Moleküls an den Benzolkern stattfinde; bei der Bildung der Metaderivate sollte aber der schon vorhandene Substituent — NO_2, CN, COH, $CO.CH_3$, COOH und HSO_3 —, welcher eine mehrfache Bindung enthält, die Addition vermitteln. Dieser Ansicht ist Morley [6]) seinerzeit schon entgegengetreten, indem er ausführte, daß für die Stellung, die der zweite Sub-

[1]) Ann. Chem. 308, 203. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Ann. Chem. 308, 213. — [4]) Chem. News 80, 32—33. — [5]) Chem. Soc. J. 51, 258 u. 583; vergl. JB. f. 1887, S. 708. — [6]) Chem. Soc. J. 51, 579.

stituent aufsucht, der saure oder basische Charakter des schon vorhandenen Substituenten maßgebend sei. Verfasser kommt nun in vorliegender Abhandlung zu folgendem Schluß: In Benzolderivaten, welche bei weiterer Substitution in der Hauptsache Metadiderivate liefern, verhindert der negative Rest — NO_2, COOH, HSO_3 u. s. w. — die Substitution nach Ortho und Para, weshalb vorherrschend Metaderivate gebildet werden. *Bsch.*

H. E. Armstrong. Übersicht über eine Besprechung der Substitutionsregeln, besonders bei Benzolverbindungen [1]). — Verfasser gibt in 16 Thesen eine Übersicht über die Substitutionsvorgänge bei Derivaten der Benzolreihe. *Bsch.*

A. Hantzsch. Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen [2]). — Die Konstitution sogenannter tautomerer Verbindungen kann bekanntlich direkt nur sicher bestimmt werden, wenn die den verschiedenen möglichen Atomgruppierungen entsprechenden Formen auch wirklich isolierbar sind. Dieser direkte Beweis ist aber mit Ausnahme der Fälle, in denen die Tautomerie zur „Desmotropie" oder wirklichen Isomerie wird, wie bei einigen Körpern von der Form $CH_2.CO$ (Enolen und Ketonen) und der Form $CH_2.NO_2$ (Nitro- und Isonitrokörpern) nicht anwendbar. Verfasser führt nun aus, daß man die Konstitution tautomerer Verbindungen gerade bei fehlender Tautomerie eindeutig bestimmen kann, wenn von den beiden möglichen Formen die eine ein Elektrolyt (Säure oder Base), die andere ein Nichtelektrolyt sein müßte. Durch diese letztgenannte Bedingung wird zwar die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden beschränkt; es gehören jedoch beinahe alle wichtigeren Tautomerien in diese Kategorie, mit Ausnahme einiger Fälle innerhalb der Enol- und Ketontautomerie. Als Ausgangspunkt dieser Betrachtungen führt Verfasser die von ihm ermittelten Beziehungen zwischen Nitro- und Isonitrokörpern und speziell beim Phenylnitromethan an. *Echtes Phenylnitromethan*, $C_6H_5.CH_2.NO_2$, ist in freiem Zustande stabil, neutral und nicht leitend, also nicht direkt salzbildend, wohl aber durch Alkali übergehend in *Isophenylnitromethan*, $C_6H_5.CH:NO.OH$, in freiem Zustande labil, aber den Salzen $C_6H_5.CH:NO.OMe$ ausschließlich zugrunde liegend, sauer, leitend und direkt salzbildend. Es verwandelt sich in fester Form langsam in echtes Phenylnitromethan. Versetzt man die Lösung solcher Salze mit der molekularen Menge Salzsäure, so entsteht primär die leitende Isoverbindung, denn

[1]) Chem. News 80, 164—166. — [2]) Ber. 32, 575—600.

die Lösung leitet anfänglich weit besser als reine Kochsalzlösung. Später sinkt die Leitfähigkeit auf den Wert der letzteren; die Isomerisation von Isonitro — zu Nitro — ist dann beendet. In gleicher Weise vollzieht sich der umgekehrte Vorgang, die Isomerisation der Nitroverbindung durch Basen zu Salzen der Isonitroverbindung, indem erst nach meßbarer Zeit der konstante Endwert der Leitfähigkeit für das Salz der Isonitroverbindung eintritt, während die eigentliche Salzbildung bei Säuren und Alkalien eine Momentanreaktion darstellt. *Läßt sich also ein Einfluß der Zeit bei der Salzbildung konstatieren, so ist dies ein Beweis dafür, daß sich das betreffende Molekül bei (oder vor) der Salzbildung intramolekular verändert; es ist dies also auch ein Beweis dafür, daß die undissoziierte Substanz und deren Ionen konstitutiv verschieden sind.* Dergleichen Verbindungen, welche nur unter Änderung ihrer Konstitution Salze bilden, nennt Verfasser „Pseudosäuren“, den Vorgang *„langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene“*. Wenn also bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche *Neutralisationsphänomene* beobachtet wurden, so ist dieselbe eine Pseudosäure. Die Umkehrung des Salzes ist nicht unbedingt zulässig, weil die zeitliche Neutralisation bisweilen so schnell verläuft, daß ihre Zeitlichkeit sich der Beobachtung entzieht. Hier wendet man dann folgende Methode an. Sehr schwache Säuren erzeugen stets hydrolytisch gespaltene Salze. Wenn eine Verbindung, wie Dinitroäthan, in freiem Zustande eine sehr geringe oder gar nicht bestimmbare Affinitätskonstante besitzt und trotzdem ein nicht hydrolysiertes Salz bildet, so kann sich letzteres nicht von der freien Verbindung, sondern nur von einer isomeren sauren Form ableiten. Verfasser faßt dies in folgende These zusammen: *Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysiertes neutrales Alkalisalz erzeugt, so hat dies Salz eine andere Konstitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, das ist, letztere ist eine Pseudosäure.* Derartige Vorgänge bezeichnet Verfasser als *„abnorme Neutralisationsphänomene“*. *Ionisationsisomerie* nennt Verfasser folgenden Vorgang: *Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein, die bei der Ionisation und Salzbildung in die echte Säure übergeht.* Verfasser führt auch rein physikalisch-chemische Erscheinungen an, die er bei tautomeren Stoffen beobachtet hat und die unzweifelhaft auf chemische Veränderungen zurückgeführt werden und somit zum Nachweis intramolekularer Atomverschiebungen dienen können. *Bsch.*

A. Hantzsch. Zur Charakteristik von schwachen Säuren und von Pseudosäuren [1]). — Als Pseudosäuren hat Verfasser an sich indifferente oder kaum saure Stoffe bezeichnet, welche im Gegensatze zu echten Säuren nicht direkt salzbildend wirken, sondern durch Basen unter Atomverschiebung in Salze echter Säuren umgewandelt werden [2]). Die meisten echten Säuren nun, die diesen Salzen entsprechen, sind im freien Zustande nicht bekannt und nur ausnahmsweise (z. B. Isonitrokörper) als reelle, sehr labile Verbindungen nachgewiesen, weil sie sich sehr rasch zu den Pseudosäuren isomerisieren. Verfasser stellte sich nun die Aufgabe, aus den Eigenschaften von Alkalisalzen die Eigenschaften der zugehörigen, konstitutiv veränderten, echten Säuren vorauszusagen und damit die Eigenschaften der reellen Wasserstoffverbindungen zu vergleichen. Stehen Wasserstoffverbindung und Alkaliverbindung in normalen chemischen (namentlich elektrochemischen) Beziehungen zueinander, so ist die Wasserstoffverbindung eine *echte Säure*, im anderen Falle eine *Pseudosäure*. Für die experimentelle Begründung waren festzustellen: 1. Die Affinitätskonstanten schwacher und namentlich sehr schwacher, konstitutiv unveränderlicher Säuren, dabei auch gleichzeitig Einfluß der Temperatur auf die Affinitätskonstanten zu untersuchen, da derselbe bei normalen Stoffen (z. B. bei der Violursäure) abnorm groß ist [3]). 2. Alkali- und Ammoniumsalze schwacher und sehr schwacher Säuren waren zu charakterisieren, namentlich in bezug auf Hydrolyse, und zwar: a) qualitativ durch Indikatoren; genauer durch Untersuchung der Leitfähigkeit bei zunehmender Verdünnung; b) quantitativ durch Bestimmung des hydrolytisch erzeugten Alkalis vermittelst Verseifung von Säureestern. c) Es mußte die direkte additive Bildung von Ammoniumsalzen auch aus sehr schwachen, echten Säuren und Ammoniak bei Ausschluß ionisierend wirkender Medien bewiesen werden, weil viele Pseudosäuren nicht direkt, sondern nur bei Anwesenheit eines dissoziierenden Lösungsmittels (Wasser, Alkohol) Ammoniumsalze bilden. Durch Kombination der aus 1. und 2. gewonnenen Resultate mußten sich in Zahlen ausdrückbare Beziehungen zwischen der Stärke sehr schwacher, echter Säuren und der Hydrolyse ihrer Salze ergeben; man mußte nachweisen können, daß einem Natriumsalze von bestimmtem Grade der Hydrolyse eine konstitutiv unveränderte echte Säure von annähernd bestimmter Größenordnung der Affinitätskonstante

[1]) Ber. 32, 3066—3088. — [2]) Vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Vergl. Guinchard, Ber. 32, 1727; dieser JB., S. 1417.

entsprechen sollte. Es konnte dann umgekehrt geschlossen werden: Wenn einem Salz von bestimmtem Verhalten in wässeriger Lösung eine Wasserstoffverbindung zugehört, deren Affinitätskonstante weit geringer ist, als sie nach diesen Entwickelungen sein sollte, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure. Da viele Pseudosäuren Oxime sind, und viele aus Pseudosäuren hervorgehende Salze Phenolate, wurden vor allem Phenole und Oxime untersucht unter Ausschluß derjenigen mit tautomeren Gruppen (Dehydracetsäure, Harnsäure und Ureïde). *Affinitätskonstanten der Phenole* waren sehr gering, aber doch bestimmbar, im Widerspruch zu den Angaben von Bader[1]), und auch bei genügender Verdünnung meist ausreichend stationär. Phenol bei 25° $K = 5{,}0 \times 10^{-7}$. — Resorcin bei 0° K im Mittel $3{,}1 \times 10^{-7}$; bei 25° im Mittel $K = 6{,}4 \times 10^{-7}$; bei 40° im Mittel $K = 37 \times 10^{-7}$. — 2,4-Dichlorphenol bei 25° im Mittel $K = 31 \times 10^{-7}$. Dichlorphenol ist also sechsmal stärker als Phenol. 2,4,6-Trichlorphenol bei 25° im Mittel $K = 100 \times 10^{-7}$. — p-Cyanphenol bei 0° im Mittel $K = 30 \times 10^{-7}$; bei 25° im Mittel $K = 61 \times 10^{-7}$; bei 35° im Mittel $K = 80 \times 10^{-7}$. Hierbei tritt zutage, daß Cyan viel stärker negativ wirkt als Chlor. p-Nitrophenol bei 0° im Mittel $K = 51 \times 10^{-7}$; bei 25° im Mittel $K = 96 \times 10^{-7}$; bei 35° im Mittel $K = 152 \times 10^{-7}$. — o-Nitrophenol bei 0° im Mittel $K = 60 \times 10^{-7}$; bei 25° im Mittel $K = 75 \times 10^{-7}$; bei 35° im Mittel $K = 83 \times 10^{-7}$. o- und p-Nitrophenol verhalten sich also ähnlich, sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur. — *Affinitätskonstanten echter Oxime.* Oxime röten Lackmus nicht. Ihre Affinitätskonstanten sind meist sehr gering, und wenn sie etwas größer sind (Methylphenylketoxim), muß man Dissoziation als Salz und nicht als Säure annehmen. $2 >C:N.OH \rightarrow >C:N.O.N(OH)H:C<$. Selbst Äthylnitrolsäure, das Nitroaldoxim, $CH_3.C(NO_2):N.OH$, besitzt trotz der Nachbarschaft der Nitrogruppe nach Verfasser[2]) nur die Affinitätskonstante $1{,}4 \times 10^{-7}$, ist also viermal schwächer als Phenol. *Stickstoffwasserstoff*, N_3H, ist bei 25° fast genau so stark wie Essigsäure, $K = 0{,}001\,92$; bei 0° ist er schwächer, $K = 0{,}001\,00$. Methylnitramin, $CH_3.N_2O_2H$, bei 0° im Mittel $K = 3 \times 10^{-5}$; bei 25° im Mittel $K = 7{,}2 \times 10^{-5}$; bei 40° im Mittel $K = 8{,}6 \times 10^{-5}$. Bei all diesen Säuren zeigt K ein erhebliches Wachsen mit steigender Temperatur. Indikator-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 6, 289; JB. f. 1890, S. 60 ff. — [2]) Ber. 31, 2854; JB. f. 1898, S. 904.

reaktionen zum Nachweis echter, auch oft schwacher Säuren gewinnen nach Bestimmung der Affinitätskonstanten sehr schwacher Säuren an Bedeutung. Phenol, CO_2 und H_2S, röten Lackmus noch sehr deutlich, obgleich K einen sehr geringen Wert bei ihnen darstellt. Substanzen, welche Lackmus zu röten nicht imstande sind, kann man als indifferent ansehen (Pseudosäuren) und ihnen auch, wenn sie geringe Leitfähigkeit besitzen, den Säurecharakter absprechen. So genügt die Neutralität von Isatin, Carbostyril und Oxypyridin vollständig, um diese Stoffe als indifferent zu charakterisieren und für sie die Lactamgruppe (CO.NH) höchst wahrscheinlich zu machen. *Phenole* bilden als sehr schwache Säuren ebenso wie die noch schwächer sauren *Oxime* additiv Ammoniumsalze, die aber nicht gerade beständig sind. Ähnlich verhalten sich zweiwertige Phenole. So gibt *Resorcin*, in Toluol gelöst, ein direkt niederfallendes Ammoniumsalz; Hydrochinon fixiert wenigstens im trockenen Zustande leicht Ammoniak. — *Pyrogallolammonium* fällt als voluminöser Niederschlag durch trockenes Ammoniak aus Benzollösung sofort nieder. Derselbe hat annähernd die berechnete Zusammensetzung $(HO)_2C_6H_3.ONH_4$. — *Methylnitramin* liefert ein Ammoniumsalz, indem es als $CH_3.N_2O.OH$ reagiert; es verhält sich hier analog dem Isophenylnitromethan, $C_6H_5.CH:NO.OH$, und nicht analog dem Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$. — *Alkalisalze schwacher Säuren* werden weniger gut durch Indikatoren charakterisiert, weil sie teils schwer frei von Alkali zu erhalten, teils leicht zersetzlich sind, z. B. die Diazotate. Die Hydrolyse kann durch Bestimmung der Leitfähigkeit geschätzt werden. Die Zunahme von v_{32} bis v_{1024} ist dann abnorm groß und ganz gleichmäßig. Am stärksten gibt sich dies kund bei Natriumphenolat, weniger schon bei o-Chlorphenolat. Ammoniumsalze sehr schwacher Säuren weisen stärkere Hydrolyse auf als die korrespondierenden Natriumsalze. Die quantitative Bestimmung der Hydrolyse von Natriumphenolaten ist durch Ermittelung der Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat unter Zugrundelegung der Berechnung nach Shields und Arrhenius[1]) ausführbar. Verfasser stellt schließlich folgende These auf: *Natriumsalzen, die etwa gleich stark oder noch weniger hydrolysiert sind als das Natriumsalz des Phenols ($C_6H_5.ONa$), müssen echte Säuren mit Lackmusreaktion und bestimmbarer Affinitätskonstante entsprechen. Wenn aber einem nur wenig hydrolysierten Salz eine neutrale Wasserstoffverbindung von sehr kleiner oder unbestimmbarer*

---

[1]) Vergl. Zeitschr. physik. Chem. 12, 167.

Affinitätskonstante entspricht, so ist diese Verbindung eine Pseudosäure. *Bsch.*

G. Denigès. Über eine neue Farbenreaktion des Radikals Benzoyl [1]). — Das Radikal Benzoyl, $C_6H_5.CO$, existiert in einer Reihe biologisch wichtiger Produkte, sowie in Medikamenten (Benzoësäure, Hippursäure, Cocaïn u. s. w.) und ist dieses Radikal mittels eines Reagens nachzuweisen, welches Verfasser früher schon zum Nachweis gewisser Polyphenole benutzt hat. Man stellt eine Mischung her von 100 ccm konzentrierter reiner Schwefelsäure und 2 ccm einer 40 proz. Formalinlösung. Von der zu untersuchenden Substanz bringt man ein Pröbchen in ein Reagenzglas, setzt 2 bis 3 ccm obiger Schwefelsäure-Formalin-Mischung hinzu, führt ein Thermometer ein und erhitzt auf etwa 120°. Färbt sich die Mischung rotbraun (mit breitem, aber ziemlich verschwommenem Absorptionsstreifen im grünen Teil des Spektrums), so ist die Anwesenheit des Benzoylradikals nachgewiesen. Die Reaktion ist sehr scharf. Bei denjenigen Produkten, in denen Benzoyl direkt an Stickstoff gebunden ist (wie im Benzamid), muß man länger auf 120° erhitzen, bis die Farbreaktion eintritt. Die Farbreaktion tritt auch mit anderen Körpern auf, doch sind bei diesen die Temperaturen andere, auf die man die Mischung erwärmen muß. Dies ist der Fall bei Carbolsäure, den Polyphenolen, den Opiumalkaloiden, welche leicht durch heißes Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt werden und diese Farbreaktion auf Zusatz von Formalin schon unter 100° geben. Endlich kann die Anwesenheit des Benzoylradikals verdeckt werden, wenn der Kern, an welchen es gebunden ist, oder wenn die Gruppen, welche es umgeben, selbst schon unter 120° mit der Schwefelsäure-Formalin-Mischung reagieren; dies ist z. B. der Fall bei Benzaldehyden. *Bsch.*

Watson Smith. Die Funktionen der Ortho-Benzoylimido-Gruppe unter veränderten Bedingungen [2]). — Anthranilsäuremethylester, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{COO.CH_3(1)}{NH_2(2)}$, ist ein Riechstoff, der den Geruch des Orangenblütenöls besitzt. Hesse [3]) berichtet über Indol, welches er zu $2^1/_2$ Proz. im ätherischen Jasminblütenöl gefunden hat und welches die Zusammensetzung, wie folgt, besitzt: $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>CH_2$. Dieses Indol stellt schon einen weiteren Schritt zum Indigo hin

[1]) Chem. News 79, 206; nach Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux, März 1899. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 1085—1086. — [3]) Ber. 32, 2611.

dar. Das Saccharin endlich ist, wie folgt, zusammengesetzt: $C_6H_4<\substack{CO(1)\\SO_2(2)}>NH$. Verfasser hebt hervor, daß hier eine Gruppe unter veränderten Bedingungen Wirkungen auf Geruch, Gesicht und Geschmack hervorzurufen imstande ist. Dies hängt wohl auch damit zusammen, daß bei diesen Verbindungen im Organismus kein Anilin abgespalten wird, welches toxische Wirkung (Cyanose) hervorrufen könnte. *Bsch.*

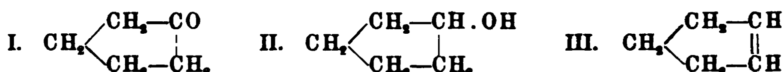
W. Markownikoff. Untersuchungen im Gebiet cyklischer Verbindungen. 123. Das Verhalten cyklischer Verbindungen zu niedrigen Temperaturen [1]. — *Hexanaphten* aus Naphta wird durch feste Kohlensäure und Äther bei — 46° zum Erstarren gebracht. Nach dreimaliger fraktionierter Kristallisation wird auf diese Art ein Präparat erhalten, das bei — 11° erstarrt und eine zart weiße Masse von blätterigen Kristallen darstellt. *Hexanaphtenketon*, $C_6H_{10}O$, erstarrt bei — 45°, *Nitrohexanaphten* bei — 34°. Die Homologen des Hexanaphtens, sowie Pentamethylen und Methylpentamethylen konnten bei — 79° noch nicht zum Erstarren gebracht werden und sollen die Versuche mit flüssiger Luft fortgesetzt werden. Diese Methode des Ausfrierens kann zum Nachweis der Reinheit und zum Reinigen der betreffenden Körper dienen. *Lj.*

Oechsner de Coninck und A. Combe. Einwirkung von Oxydationsmitteln auf einige aromatische Verbindungen [2] — Die Verfasser haben Chromsäuregemisch auf stickstoffhaltige Körper der aromatischen Reihe einwirken lassen, und die entweichenden Gase auf Stickstoff analysiert. Sie fanden, daß o- und p-Amidophenol, mit Chromsäuregemisch oxydiert, CO_2 und keinen Stickstoff entwickelten. Amidobenzoësäuren verhielten sich analog, bildeten aber nebenbei Farbstoffe. Die Einwirkung von Chromsäuregemisch auf o- und p-Nitrophenol vollzieht sich im selben Sinne, aber mit verschiedener Geschwindigkeit; die Oxydation von p-Nitrotoluol geht nur schwierig und unvollkommen vor sich, aber das entweichende Gas ist reine Kohlensäure. Pikrinsäure bildet, in der Wärme mit Chromsäuregemisch oxydiert, Kohlensäure; Pikraminsäure Kohlensäure und Stickstoff. Benzamid wird ziemlich schwer durch Chromsäure zersetzt, Salicylamid schneller; es tritt in beiden Fällen nur CO_2 auf. Hydrobenzamid wird nur teilweise unter Bildung geringer Mengen Kohlensäure zersetzt. *Bsch.*

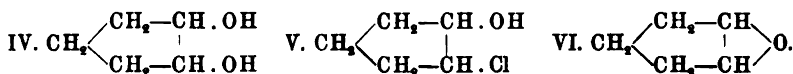
[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 356—358. — [2]) Compt. rend. 128, 239—240.

Kohlenwasserstoffe.

W. Meiser. Neue Derivate des Cyklopentans und des Dipentamethenyls[1]). — Fortsetzung einer Arbeit von J. Wislicenus[2]) über das aus den Holzölen isolierbare Cyklopentanon oder Ketopenten (I):



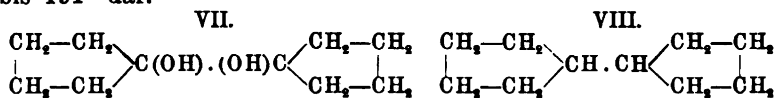
Die Fortsetzung dieser Arbeit hat nicht nur die Darstellung neuer ringförmiger Verbindungen gelehrt, sondern auch eine für die Spannungstheorie von Baeyer interessante Reaktion, die Umlagerung eines fünfgliederigen carbocyklischen Systems in ein sechsgliedriges zutage gefördert. Zur Charakterisierung des Cyklopentanols (II) stellte Verfasser das mittels Phenylisocyanat leicht erhältliche Phenylurethan, $C_5H_9.O.CO.NH.C_6H_5$, her, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 132,5° kristallisiert. Bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromcyklopenten, C_5H_9Br, bildet sich als Hauptprodukt das *Cyklopenten* oder Pentamethenylen (III), welches bei 45 bis 46° siedet, neben geringen Mengen Pentamethenyläthyläther, $C_5H_9.O.C_2H_5$, welch' letzterer bei 126 bis 127° siedet.



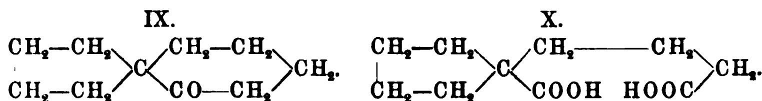
Das Cyklopentandiol oder Cyklopentenglycol (IV) entsteht mit etwa 40 proz. Ausbeute durch Kochen des Dibromcyklopentans, $C_5H_8Br_2$, mit Kaliumcarbonat. Das *Cyklopentandiol* schmilzt bei 48 bis 49,5°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther weniger leicht löslich und schmeckt etwas weniger süß, als das Äthylenglycol. Es siedet bei 225 bis 227°, bei 12 mm Druck schon bei 126,5 bis 127,5°, unter geringer Zersetzung. Das *Diacetat*, $C_5H_8(O.CO.CH_3)_2$, siedet bei 224 bis 226°. Das *Diurethan*, $C_5H_8(CO.CO.NH.C_6H_5)_2$, kristallisiert aus viel Benzol in mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 211 bis 212°. Das *2-Chlorcyklopentanol-1* (V) wird durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in das auf 170 bis 190° erhitzte Glycol oder durch Anlagerung von unterchloriger Säure an das Cyklopenten erhalten. Es siedet bei 15,5 mm Druck

[1]) Ber. 32, 2049—2057. — [2]) Vergl. Ann. Chem. 275, 309; JB. f. 1893, S. 829.

bei 81 bis 82° und ist lichtbeständig. Das *Phenylurethan*, $C_5H_8Cl.O.CO.NH.C_6H_5$, kristallisiert aus Methylalkohol oder Chloroform und Petroläther in Nadeln vom Schmelzp. 107 bis 108°. Erhitzt man das Chlorhydrin mit möglichst konzentrierter Kalilauge, so erhält man *Cyklopentenoxyd* (VI). Unangenehm riechendes Öl, leichter als Wasser und nicht mischbar mit diesem. Spaltet sich mit Salzsäure selbst bei —18° leicht zum Chlorhydrin (V) auf. *Derivate des Dipentamethylens.* Schon Gärtner[1]) hatte ohne Erfolg versucht, aus den bei der Reduktion des Ketopentens erhaltenen Nachläufen das Pinakon, $C_{10}H_{18}O_2$, zu isolieren. Verfasser erhielt dasselbe, als er Ketopenten (I) zum Pentamethenylalkohol (II) reduzierte und im Vakuum bei 130 bis 160° das Ketopentenpinakon (VII) unter 17 mm Druck abdestillierte. Aus dem schwarzen, harzigen Rückstande erhielt er mittels Alkohol das *Ketopentenpinakonanhydrid*, $C_{20}H_{32}O_2$ (?). Das *Pinakon* wird aus Benzol und Petroläther in kleinen, glänzenden Pyramiden vom Schmelzp. 106,5 bis 108° gewonnen. Der dem Pinakon zugrunde liegende Kohlenwasserstoff, das *Dipentamethenyl* (VIII), wurde aus Bromcyklopentan in ätherischer Lösung durch Natrium erhalten. Er stellt ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. 189 bis 191° dar.



Das Pinakon (VII) ließ sich durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in das zugehörige Pinakolin, $C_{10}H_{16}O$, (IX) überführen, was nach der Baeyerschen Spannungstheorie kaum zu erwarten war, *da hierbei ein rein carbocyklischer fünfgliedriger Ring in einen sechsgliedrigen übergegangen sein mußte.*



Das Pinakolin, $C_{10}H_{16}O$, (IX) stellt ein gelbliches, dickes Öl von pfefferminzartigem Geruch dar. Der Siedepunkt beträgt bei 760 mm Druck 225 bis 227°, bei 19,5 mm Druck 105 bis 108°. Die unter IX angenommene Formel des Pinakolins ließ sich dadurch beweisen, daß dasselbe bei Oxydation mittels heißer Salpetersäure neben geringen Mengen Kohlensäure und Bernsteinsäure die Cyklopenten-1-buttersäure-1-carbonsäure (X) lieferte, die in Form

---

[1]) Dissert. Leipzig 1892; vergl. JB. f. 1893, S. 623, 702.

ihres unlöslichen Silbersalzes, $C_{10}H_{14}O_4Ag_2$, analysiert werden konnte. *Bsch.*

W. Markownikoff. Untersuchungen im Gebiet der cyklischen Verbindungen. 121. Das Methylpentamethylen und einige seiner Derivate [1]). — Verfasser stellt in der Einleitung zur vorliegenden Arbeit die in der Literatur vorhandenen Daten über Methylpentamethylen und dessen Derivate [2]) zusammen und weist darauf hin, daß die Publikationen Zelinskis [3]) ihn zur Veröffentlichung seiner noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen veranlassen. ***Methylpentamethylen*** wird synthetisch dargestellt: 1. Aus β-Methyladipinsäure, indem dieselbe durch das Methylpentamethylenketon hindurch in den entsprechenden Alkohol übergeführt und dieser durch HJ vom spez. Gew. 1,9 bei 205 bis 210° mit einer Erhitzungsdauer von 4 bis 7½ Stunden in zugeschmolzenen Röhren reduziert wird. 2. Aus β-Methylamidopentamethylen mit HJ bei einer Erhitzungsdauer von 8 Stunden auf 250 bis 260°. 3. Aus dem sekundären Jodür durch Reduktion mittels eines Zn-Cu-Paares. Das hierbei erhaltene Präparat bezeichnet Verfasser als das reinste von den bisher dargestellten. Auch zeigen die Versuche, daß der HJ auch bei 260° noch nicht isomerisierend einwirkt. Es entstehen nur einige Kondensationsprodukte vom Siedep. 210 bis 220°, die auf die Möglichkeit der Bildung von Naphta aus einigen niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen hinweisen. Auf die tertiären Derivate des Methylcyklopentans wirkt HJ bei höherer Temperatur unter deutlicher Bildung von Hexan ein, worauf $d_0^0 = 0{,}745$ hinweist. 4. Aus Amidonaphten, $C_6H_{11}NH_2$, mit HJ (vom spez. Gew. 1,96 und 1,7) bei einer Erhitzungsdauer von 13 Stunden auf 250°. 5. Aus Chlorhexanaphten bezw. Jodhexanaphten mit HJ vom spez. Gew. 1,96 während 11 Stunden auf 250°. Es entstehen auch ein wenig Hexan und Cyklohexan. Das Methylpentamethylen ist eine farblose, nach Benzol riechende Flüssigkeit vom Siedep. 71 bis 72°, bei — 15° erstarrt es noch nicht; $d_0^0 = 0{,}76406$; $d_0^{20} = 0{,}7430$. Rote, rauchende HNO_3 vom spez. Gew. 1,55 wirkt bei 0° sehr langsam ein, während die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei allen Kohlenwasserstoffen, die ein tertiäres H-Atom haben, sehr energisch ist. Schwefelsalpetersäure wirkt selbst bei 70 bis 75° nur schwach ein. Als nicht flüchtige Oxydationsprodukte entstehen Glutarsäure und Bernsteinsäure. Aus der kaukasischen Naphta läßt sich das

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 214—240. — [2]) Vergl. das Original und JB. f. 1898, S. 1550 ff. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. 29, 275; Ber. 30, 389; JB. f. 1897, S. 1724; f. 1898, S. 1563.

darin im Gegensatz zur Meinung Aschans [1]) genügend vorhandene Methylpentamethylen nicht rein darstellen. Die reinste Fraktion von 70 bis 72° enthält noch 10 Proz. Hexan. *m-Methylketopentamethylen*, $CH_3.\overline{CH.CH_2COCH_2CH_2}$, wird dargestellt aus *β*-Methyladipinsäure durch trockene Destillation des Gemisches des Kalksalzes mit einem Überschuß an gelöschtem Kalk oder der freien Säure mit Natronkalk. Das durch $NaHSO_3$ gereinigte Keton ist eine in Wasser leicht lösliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 143,5°; $d_0^0 = 0{,}9314$; $d_0^{20} = 0{,}9144$. Auch niedriger und höher siedende ketonartige Produkte werden erhalten, ferner gasförmige, die nur teilweise von Brom absorbiert werden und den aus Korksäure bei analoger Behandlung erhaltenen entsprechen. *Ketoxime.* Werden aus den vorigen erhalten durch Erhitzen der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda. Es entsteht ein Kristallgemisch (Nadeln) von zwei Stereoisomeren, die nicht vollständig getrennt werden können und von denen das rechtsdrehende einen Schmelzp. von 87 bis 89,5°, das andere 67 bis 69° zeigt. *m-Methylamidopentamethylen*, $CH_3\overline{CH.CH_2CHNH_2CH_2CH_2}$, wird dargestellt aus dem Ketoxim (81 bis 89°) mit einem vierfachen Überschuß an Na in alkoholischer Lösung. Es ist eine farblose, nach Ammoniak riechende, nicht rauchende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt, Siedep. 124°; $d_0^0 = 0{,}8594$; $d_0^{20} = 0{,}8422$. Ein kleiner, niedriger siedender Teil stellt vielleicht die stereoisomere Modifikation vor. Das inaktive, salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich. Das Chloroplatinat kristallisiert in dünnen, intensiv orange gefärbten Tafeln ohne Kristallwasser. Das Benzoylamin, $CH_3\overline{CHCH_2CH(NHC_7H_5O)CH_2CH_2}$, ist in Wasser unlöslich und kristallisiert aus Alkohol in dünnen Nadeln vom Schmelzp. 115 bis 117°. *Sekundäres m-Methylpentamethylenol*, $CH_3\overline{CHCH_2CHOHCH_2CH_2}$, entsteht durch Reduktion des reinen Ketons in ätherischer Lösung mit einem dreifachen Überschuß an Na unter Zugabe von H_2O. Es ist eine dicke Flüssigkeit, die in Wasser wenig löslich ist. Siedep. 150 bis 151°. Das *sekundäre m-Jodür*, $C_6H_{11}J$, entsteht durch längeres Kochen der vorigen Verbindung mit einem Überschuß an HJ. Es ist eine farblose, sich schnell dunkelfärbende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und unter Zersetzung bei 177 bis 179° siedet. *Nitroprodukte.* Aus einer Reihe von Versuchen geht hervor, daß am besten die

---

[1]) Ber. 31, 1803; JB. f. 1898, S. 848.

Naphtafraktion 70 bis 73° (d_0 = 0,723) mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,075 während neun Stunden auf höchstens 115° erhitzt und diese Nitrierung noch ein zweites Mal wiederholt wird. Hexan wird so kaum angegriffen. Die Trennung des tertiären vom sekundären Nitroprodukt geschieht durch Lösen des letzteren mit Natriumalkoholat und wässerigem NaOH. *Tertiäres Methylnitropentamethylen*, $CH_3CNO_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, ist eine farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 92° (b = 40 mm), bei b = 755 mm siedet es bei 170° unter merklicher Zersetzung; d_0^0 = 1,0568; d_0^{20} = 1,0400. *Tertiäres Methylamidopentamethylen* entsteht aus dem vorigen durch Reduktion mit HCl + Sn. Es ist eine stark rauchende, nach Ammoniak riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Siedep. 114°; d_0^0 = 0,8367; d_0^{20} = 0,8197. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht löslich und bildet weiße Nadeln, die bei 240° unter teilweiser Zersetzung und Sublimation schmelzen. Es ist optisch inaktiv. Das Chloroplatinat + xH_2O bildet in Wasser leicht, in Alkohol und Äther schwer lösliche, glänzend orange gefärbte Oktaëder und Tetraëder, die an der Luft zu einem gelben Pulver zerfallen. Über 205° zersetzt es sich. Das Chloraurat bildet lange, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 172 bis 174° unter Zersetzung schmelzen. Das HBr-Salz bildet in Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. Das Bromaurat bildet kleine, dunkle Schuppen, die in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer löslich sind. *Tertiäres Methylpentamethylenol*, $CH_3C(OH)CH_2CH_2CH_2CH_2$, entsteht aus dem salzsauren Amin und KNO_2. Es wird getrocknet mit wasserfreiem Glaubersalz und ist ein kristallinischer (Nadeln), nach Trimethylcarbinol riechender Körper. Erstarrungsp. 32°; Siedep. 135 bis 136°. Durch Kochen mit Wasser oder Alkalien wird er zersetzt. Es scheinen zwei isomere Verbindungen vorzuliegen. *Tertiäres Methylchlorpentamethylen* entsteht aus vorigem durch Erhitzen mit 2 Tln. HCl bei 85° während drei Stunden. Es ist eine stechend riechende, farblose Flüssigkeit, leichter als Wasser. Es siedet bei 122 bis 123° unter Zersetzung, kann aber bei vermindertem Druck (b = 439 — 351 mm) unzersetzt destilliert werden (97 bis 98°). *Methylcyklopenten*, 1,2-$CH_3C{=}CH.CH_2CH_2CH_2$, entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des tertiären Alkohols. Es ist eine Flüssigkeit von stechendem Geruch. Siedep. 72°; d_0^0 = 0,7879; d_0^{20} = 0,7758. Rauchende HCl zersetzt es ohne Chloridbildung. *Die Chlorierung von Methylpentamethylen in Naphta.* Chlor wird

bei einer Temperatur von 45° hindurchgeleitet. Es entsteht tertiäres Methylchlorpentamethylen, das durch wiederholte Destillation vollständig in HCl und ungesättigten C_6H_{10} zerfällt. Die Gegenwart von Hexan erschwert sehr die Identifizierung der vielen einzelnen Fraktionen von 125 bis 130°, die eine Menge normaler und cyklischer Chloride enthalten. Unzweifelhaft ist das Chlorid $CH_3CHCHClCH_2CH_2CH_2$ in der Fraktion 125 bis 127° vorhanden. *Sekundäres o-Methylnitropentamethylen*, $CH_3CHCHNO_2CH_2CH_2CH_2$, ist eine farblose, gelb werdende, nach Anisöl riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedep. 176°; $d_0^0 = 1{,}0462$; $d_0^{20} = 1{,}0296$. *Sekundäres o-Methylamidopentamethylen* entsteht aus vorigem durch Reduktion mit HCl + Sn. Es ist eine nach Ammoniak riechende, nicht rauchende, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit. Siedep. 121 bis 122°; $d_0^0 = 0{,}8179$; $d_0^{20} = 0{,}8006$. Das inaktive salzsaure Salz kristallisiert schwer in kleinen Nadeln, die zu einer vaselinartigen Masse zerfließen. Das Chloroplatinat ist in Wasser leicht löslich und bildet körnige, dunkelgelbe Kristalle bezw. Nadeln, die sich bei 240° zersetzen. Das Chloraurat + H_2O ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und kristallisiert in blaßgelben Blättchen. Es schmilzt bei 100° im Kristallwasser. *Lj.*

S. Young und E. C. Fortey. Die Dampfdrucke, spezifischen Volume und kritischen Konstanten des Hexamethylens[1]). — Der eine der Verfasser erhielt früher[2]) eine geringe Menge *Hexamethylen* (Hexahydrobenzol) durch lange fortgesetzte, fraktionierte Destillation von galizischem Petroleum. Die Flüssigkeit siedete ganz konstant bei 80,8° und besaß ein spezifisches Gewicht von 0,7903 bei 0 bis 4°, stimmte also genau mit dem von Markownikoff[3]) synthetisch erhaltenen in diesen Punkten wie auch in den Analysenzahlen überein. Die Fraktion mit dem konstanten Siedepunkt zeigte auch gleichzeitig das größte spezifische Gewicht, weshalb sie für rein gehalten wurde. Als nun die Dampfdrucke des Hexamethylens nach der von Ramsay und Young beschriebenen Methode bestimmt werden sollten, zeigte es sich, daß teilweises Festwerden in dem Kondensator, der durch Kältemischung gekühlt wurde, stattfand. Es wurde also klar, daß die Substanz einen höheren Gefrierpunkt zeigte, als früher angenommen war. Derselbe schwankte zwischen —12° und —7°. Das Hexamethylen aus Petroleum enthält aber, wie sich zeigte, eine gewisse Menge

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 873—883. — [2]) Daselbst 73, 932; JB. f. 1898, S. 845. — [3]) Ann. Chem. 302, 1.

eines Kohlenwasserstoffes, wahrscheinlich ein Heptan, etwa Trimethylpropylmethan, welches ebenfalls um 81° herum siedet und durch fraktionierte Destillation von Hexamethylen nicht zu trennen ist. Die Verfasser versuchten nun durch fraktionierte Kristallisation Hexamethylen aus einer unreinen, bei einer früheren Arbeit [1]) gewonnenen Fraktion vom Siedep. 76 bis 78,5° rein zu gewinnen. Die Flüssigkeit wurde erst im 12-Kolonnendephlegmator nach Young und Thomas destilliert und zeigte dann einen Siedepunkt von 77,5 bis 80°. Dann wurde dieselbe mit Chlorsulfonsäure behandelt [2]), wodurch der Siedepunkt weiter hinauf gerückt wurde; schließlich wurde die Flüssigkeit mittels flüssiger Kohlensäure und Äther ausgefroren. Die Verfasser beschreiben die hierfür notwendige Apparatur, sowie das Verfahren ausführlich. Zuletzt konnte zum Ausfrieren Eis benutzt werden, da der Schmelzpunkt endlich auf 4,7° stieg. Diese Temperatur geben die Verfasser als wahren Schmelzpunkt des Hexamethylens an, und umgekehrt ist der Körper, der bei dieser Temperatur sich verflüssigt, nach ihren Angaben reines Hexamethylen. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes bei 0° war direkt nicht ausführbar, da das Hexamethylen bei dieser Temperatur erstarrte. Dasselbe wurde daher aus dem Grammvolum zu 0,796 75 berechnet. Bei 10,7° war das spez. Gew. 0,787 15 und bei 14,5° = 0,782 80. Der Siedepunkt des Hexamethylens betrug, auf 760 mm Druck berechnet, im Mittel 80,85°. Nach Angaben von Baeyer soll derselbe, auf 760 mm Druck berechnet, 79 bis 79,5°, nach Markownikoff 80,5 bis 81° und nach Zelinski 81 bis 82° bei 740 mm betragen. Die Verfasser geben dann Tabellen der Dampfdrucke des Hexamethylens bei Temperaturen von 0° bis gegen 80° (dem Siedepunkte) und solche bis gegen die kritische Temperatur. Dieselbe beträgt 280° und der kritische Druck 30 252 mm. Es folgt eine Tabelle, die die Volumina eines Gramms bei verschiedenen Temperaturen, sowie die Molekularvolumina der Flüssigkeit bei denselben angibt. Das Molekulargewicht wurde zu 83,82 gefunden (berechnet 84,0). In einer darauf folgenden Tabelle sind die Grammvolumina und Molekularvolumina des gesättigten Dampfes bei Temperaturen von 90 bis 280° angeführt. Ferner sind die kritischen und anderen Konstanten der Kohlenwasserstoffe Benzol, Hexamethylen (Hexahydrobenzol) und Normalhexan angegeben, da dieselben alle 6 At. Kohlenstoff im Molekül enthalten, im übrigen aber in der Konstitution wesentlich voneinander abweichen.

---

[1]) Chem. Soc. J. 73, 932; JB. f. 1898, S. 845. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 172.

	Benzol	Hexa-methylen	Normal-hexan
Schmelzpunkt	5,6°	4,7°	?
Siedepunkt (760 mm)	80,2°	80,9°	68,95°
Spezifisches Gewicht (0 bis 4°)	0,900 00	0,796 75	0,676 97
Kritische Temperatur	288,5°	280,0°	234,8°
Kritischer Druck in Millimetern	36 395	30 252	22 510
Kritische Dichte	0.3037	0,2733	0,2343
Kritisches Volumen eines Grammes	3,293	3,659	4,268
Kritisches Molekularvolumen	256,3	306,7	366,3

Zum Schluß werden noch zwischen dem Hexamethylen, dem Benzol und dem Normalhexan Vergleiche betreffs ihrer physikalischen Eigenschaften gezogen. *Bsch.*

N. Kurssanow. Äthylnaphten und Mercurhexanaphtenjodid [1]. — In Anbetracht der Mitteilungen Zelinskis in der Versammlung der Gesellschaft vom 1. April sieht sich Verfasser zu einer Veröffentlichung seiner Versuchsergebnisse veranlaßt. Zinkäthyl reagiert gleich gut mit Chlor- wie mit Jodnaphten. *Äthylnaphten*, C_8H_{16} (30 Proz. Ausbeute), ist das Hauptreaktionsprodukt. Siedep. 132 bis 133°; $d_0^0 = 0,7913$; $d_0^{20} = 0,7772$. Die Dampfdichte (nach V. Meyer) = 4,04 statt 3,88. Als Nebenprodukte werden erhalten Naphtylen, C_6H_{10}, Äthan (?) und Äthylen in Gestalt des bei 131 bis 132° siedenden Bromürs, ferner Grenzkohlenwasserstoffe vom Siedep. 242 bis 243°, die beim Abkühlen erstarren. *Mercurhexanaphtenjodid*, $HgC_6H_{11}J$, wurde aus Natriumamalgam und Hexamethylenjodid in Gestalt glänzender, weißer Schüppchen vom Schmelzp. 142° erhalten. Bei längerem Erwärmen zersetzen sie sich unter HgJ_2-Abscheidung. — Verfasser behält sich die Darstellung metallorganischer Verbindungen der Polymethylene und die Synthese der Hexanaphtenhomologen mittels metallorganischer Verbindungen, insonderheit diejenige des Dimethylnaphtens 1,1 vor. *Lj.*

C. Moritz und R. Wolffenstein. Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf aromatische Kohlenwasserstoffe [2]. — Kaliumpersulfat wirkt auf aromatische Kohlenwasserstoffe in der Weise ein, daß nicht allein Sauerstoff, und zwar in untergeordneter Weise in das Molekül eingeführt, sondern auch, daß Wasserstoff aus den Alkylseitenketten entnommen und eine Kondensation zweier Moleküle des Kohlenwasserstoffes herbeigeführt wird. So

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 534—535. — [2]) Ber. 32, 432—434.

wird z. B. aus Toluol neben Benzaldehyd das bei 276 bis 278° (756 mm) siedende *Dibenzyl*, $C_6H_5CH_2.H_2C.C_6H_5$ gebildet, wenn man Toluol (30 g) mit Kaliumpersulfat (44 g in 550 ccm Wasser gelöst) drei bis vier Stunden am Rückflußkühler unter stetem Umschütteln erwärmt. Äthylbenzol, der Behandlung mit Kaliumpersulfat in der gleichen Weise unterworfen, lieferte *Dimethyldibenzyl* (Schmelzp. 123,5°), $\overset{CH_3}{\underset{\cdot}{}}\quad \overset{CH_3}{}$ $C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}H.C_6H_5$, und *Phenylacetaldehyd* vom Schmelzp. 99°. Letzterer wurde durch sein Hydrazon abgeschieden. *Bsch.*

C. Moritz und R. Wolffenstein. Über die Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Alkylgruppen. [II. Mitteilung][1]). — Im Anschluß an die im vorstehenden Referat erwähnte Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Toluol und Äthylbenzol berichten Verfasser über weitere Versuche, bei denen sie auf o-, p- und m-Xylol, Mesitylen, Propylbenzol und tertiäres m-Butyltoluol Kaliumpersulfat einwirken ließen und dabei überall zu den gewünschten Dibenzylderivaten gelangten. Von diesen war nur das m,m-Dimethyldibenzyl bekannt. Am leichtesten findet die Kondensation zwischen Methylgruppen der Kohlenwasserstoffe statt, wobei eine Ausbeute von etwa 15 Proz. erreicht wird (Toluol, Xylole, Mesitylen), während bei längeren Seitenketten die Ausbeute gegen die Bildung von Aldehyden bezw. Säuren zurückzutreten scheint (Äthylbenzol, Propylbenzol, Butyltoluol). Die Versuchsbedingungen bei den obigen Versuchen waren die gleichen wie beim Toluol (vergl. vorstehendes Referat). o-Xylol bildet das *o,o-Dimethyldibenzyl*, $CH_3.C_6H_4.CH_2-CH_2.C_6H_4.CH_3$, das aus Alkohol in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 66,5° kristallisiert. p-Xylol lieferte das *p,p-Dimethyldibenzyl*, welches weiße, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 82° darstellt. m-Xylol gibt das *m,m-Dimethyldibenzyl*, ein farbloses Öl vom Siedep. 296°, identisch mit dem von Vollrath[2]) aus Xylylchlorid und Natrium gewonnenen. Mesitylen gibt das *m,m-Tetramethyldibenzyl*, 2,5-$(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2-CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$-2,5, welches in weißen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 77 bis 78° kristallisiert. Propylbenzol liefert das *Diäthyldibenzyl*, $C_6H_5(C_2H_5)CH-CH(C_2H_5).C_6H_5$; fettglänzende, weiße Blättchen vom Schmelzp. 88°. Tertiäres m-Butyltoluol, der Stammkohlenwasserstoff des künstlichen Moschus, ergibt *m,m-Dibutyldibenzyl*, $(CH_3)_3.C.C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4.C.(CH_3)_3$, einen farblosen, kristallinischen Körper (Blättchen) vom Schmelzp. 149°. —

[1]) Ber. 32, 2531—2534. — [2]) Zeitschr. Chem. 1866, S. 489.

Die Abscheidung der gebildeten Aldehyde geschah mit Hilfe ihrer Phenylhydrazinverbindungen, indem die betreffenden Fraktionen, welche die Aldehyde enthalten mußten, mit Phenylhydrazin erwärmt wurden. So ließ sich vom m-Xylol der m-Methylbenzaldehyd, vom Butyltoluol der m-Butylbenzaldehyd nachweisen, während die anderen Kohlenwasserstoffe keine Aldehyde lieferten. Nachdem so festgestellt war, daß die kondensierende Wirkung des Kaliumpersulfats auf alkylierte Kohlenwasserstoffe von allgemeiner Gültigkeit war, versuchten die Verfasser die Reaktion auch auf andere Verbindungen mit Alkylgruppen auszudehnen. So konnten sie z. B. auch aus Essigsäure Bernsteinsäure erhalten. *Bsch.*

M. Weiler. Einiges über die Etardsche Reaktion[1]. — Bei Einwirkung von Chromylchlorid (2 Mol.) auf Kohlenwasserstoffe der Diphenyl-, Diphenylmethan- und Dibenzylreihe (1 Mol.) findet nicht nur eine oxydierende, sondern auch eine chlorierende Wirkung statt. Es lassen sich in jedem Falle zwei Hauptreaktionsprodukte trennen, die einerseits in der Schwefelkohlenstofflösung, in der die Umsetzung vorgenommen wurde, enthalten sind, sich andererseits durch Zersetzung des Chromatniederschlages mittels Wasser bilden. Die ersteren bestehen meist aus in den Seitenketten chloriertem Kohlenwasserstoff, die letzteren aus Aldehyden bezw. Ketonen. Daß die Chlorprodukte nach Ansicht Etards[2] ihre Entstehung dem im Chromylchlorid gelösten molekularen Chlor allein verdanken, dürfte deshalb nicht zutreffend sein, weil Verfasser auch bei Verwendung von frisch über Quecksilber destilliertem Chromylchlorid gechlorte Kohlenwasserstoffe erhielt. Häufig tritt sogar die chlorierende Wirkung durch Chromylchlorid in den Vordergrund. p,p-Ditolyl reagiert sehr energisch mit Chromylchlorid. Es bildete sich ein Gemenge von viel $p\text{-}CH_3 . C_6H_4 . C_6H_4 . C{<}^{H_2}_{Cl\text{-}p}$ neben wenig eines Dichlorids, wahrscheinlich: ${}^{H_2}_{p\text{-}Cl}{>}C . C_6H_4 . C_6H_4 . C{<}^{H_2}_{Cl\text{-}p}$. An p-Tolyl-p-Benzaldehyd waren nur 5,6 Proz. der Theorie entstanden. Ganz anders verhalten sich Diphenylmethan und p-Tolylphenylmethan gegen Chromylchlorid. Ersteres liefert fast quantitativ Benzophenon, letzteres ergab neben geringen Mengen eines Aldehyds (vermutlich p-Benzylbenzaldehyd), sowie in der Seitenkette chlorierter Produkte

---

[1] Ber. 32, 1050—1056. — [2] Ann. chim. phys. [5] 22, 218; JB. f. 1877, S. 326, 627, 643.

p-Tolylphenylketon zu 62 Proz. der theoretischen Ausbeute. Ganz unerwartet war das Resultat beim Dibenzyl. Es entstanden durch Chromylchlorid aus 24,3 g = 0,65 g α-Stilbendichlorid, 7 g nicht ganz reines Stilbenhydrochlorid. Der Chromatniederschlag enthielt 3,4 g Benzaldehyd, 0,55 g Desoxybenzoïn, 1,7 g Benzoïn, 2,1 g Benzil und 0,5 g Benzophenon. Daneben hatte sich Harz gebildet. Auffallend ist die Bildung von Benzoïn, indem hier die Oxydation einer Methylengruppe zur Hydroxylgruppe durch Chromylchlorid konstatiert werden konnte. Das *p,p-Ditolyldichlorid*, $C_{14}H_{12}Cl_2$, kristallisiert aus Alkohol in großen, schmalen Blättchen vom Schmelzp. 136 bis 138°. *p-Tolyl-p-benzylchlorid*, $C_{14}H_{13}Cl$, stellt weiße Blättchen aus Alkohol dar, die bei 109° schmelzen. *p-Tolyl-p-Benzaldehyd*, $C_{14}H_{12}O$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 105 bis 106°. *Bsch.*

M. Weiler. Zur Aufklärung der Fittigschen Synthese. 3. Mitteilung; p-Bromtoluol und Natrium[1]). — Aus p-Bromtoluol in Toluollösung wurde durch Natrium 23,9 Proz. der Theorie an einem rohen Kohlenwasserstoff vom Siedep. 270 bis 310° erhalten. Dies Gemisch bestand aus p-p-Ditolyl (43 Proz.), Dibenzyl (etwa 2,5 Proz.), m-p-Ditolyl (wenigstens 6,4 Proz.), p-Tolylphenylmethan (wenigstens 1 Proz., vermutlich aber mehr). Das p-Bromtoluol hat also wie ein Gemisch von p-Bromtoluol (zum weitaus größten Teil), m-Bromtoluol und Benzylbromid reagiert. Der Nachweis obiger Körper wurde geführt durch Behandlung der Kohlenwasserstoffe mit Chromylchlorid, Chromsäuregemisch und Permanganat. Es wurden folgende Körper erhalten: p-Tolylphenylketon, Benzoësäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure, p-p-Diphenyldicarbonsäure und p-m-Diphenyldicarbonsäure. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaktion, die analog beim Mesitylbromid und Natrium verläuft, kann die vom Verfasser schon früher[2]) gegebene Interpretation herangezogen werden, daß nämlich aus 2 Mol. Bromid, vielleicht unter dem Einflusse des Natriums, 1 Mol. Bromwasserstoff — oder aus je 4 Mol. Bromid 2 Mol. Bromwasserstoff — abgespalten werden, indem aus dem einen Molekül das Bromatom und aus dem anderen ein zu dessen Bromatom in o- oder p-Stellung stehendes Wasserstoffatom austritt. Die Radikale würden sich hierauf mit ihren freien Valenzen vereinigen, und das gebildete Bromid würde durch $Na_2 + HBr$ in den entsprechenden Kohlenwasserstoff übergeführt werden. Verfasser erläutert dies an einem Beispiele, wo auf diese Weise aus 4 Mol.

---

[1]) Ber. 32, 1056—1064. — [2]) Ber. 29, 112; JB. f. 1896, S. 1049.

p-Bromtoluol + Na_4 sich 1 Mol. Ditolyl und 1 Mol. Dibenzyl bilden. *p-p-Diphenyldicarbonsäure* gleicht der Terephthalsäure in bezug auf Unschmelzbarkeit und Dimorphie der Ester. *p-m-Diphenyldicarbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$, entsteht durch Oxydation einer Monocarbonsäure des Phenyltolyls (Schmelzp. 193 bis 194°) mittels Permanganat und kann durch das leicht lösliche Baryumsalz gereinigt werden. Nädelchen aus Amylalkohol vom Schmelzp. 333,5 bis 334,5°. *Bsch.*

Michel Pellegrin. Beitrag zum Studium der Fittigschen Reaktion[1]). — 1. *Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von m-Xyloldibromid, $C_6H_4.(CH_2Br)_2$, und Brombenzol, C_6H_5Br.* Bei der Einwirkung von Brom in Dampfform auf siedendes m-Xylol entsteht *m-Xyloldibromid* und *m-Xylolbromid*, $C_6H_4.CH_3.CH_2Br$. Das Dibromid bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 77,1° und Siedep. 135 bis 140° (bei 20 mm). 53 g Dibromid und 63 g Brombenzol wurden in wasserfreiem Äther mit 80 g Natriumdraht versetzt, 24 Stunden sich selbst überlassen und 4 Stunden gelinde erwärmt. Es entstand ein viskoser, brauner Rückstand, aus welchem bei vermindertem Druck vier Fraktionen erhalten wurden. Fraktion I, Siedep. 140 bis 145°, Ausbeute 13,7 g, war *Diphenyl.* Fraktion II, Siedep. 168 bis 172°, Ausbeute 5,2 g. Hexagonale Prismen, Schmelzp. 131,5°, Siedep. 290°, haben die Zusammensetzung eines *Dixylyls*, $[C_6H_4(CH_2)_2]_2$. 1 Mol. des m-Dixylyls liefert mit 2 Mol. Brom ein *Disubstitutionsprodukt*, $C_{16}H_{14}Br_2$, farblose Prismen, Schmelzp. 213 bis 214°. Fraktion III, Siedep. 258 bis 263°, Ausbeute 1,7 g. Farblose Nadeln, Schmelzp. 191°, Siedep. 260°, anscheinend *Diphenylendiäthylen*, $C_{16}H_{12}$. Fraktion IV, Siedep. 270 bis 350°, Ausbeute 19 g, viskose, gelbe Flüssigkeit, die mindestens drei verschiedene Körper zu enthalten scheint, die aber nicht zu isolieren waren. — Der Destillationsrückstand, eine schwarze, harzige Masse, wurde nicht weiter untersucht. — *II. Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von m-Dibrombenzol und Benzylchlorid.* 236 g m-Dibrombenzol und 253 g Benzylchlorid in wasserfreiem Äther wurden mit 90 g Natrium zunächst 24 Stunden in der Kälte, dann in der Wärme behandelt. Bei der fraktionierten Destillation unter 12 mm Druck wurde bei 140 bis 145° eine gelbliche, ölige Flüssigkeit aufgefangen, die den Siedep. 284 bis 285° hatte und bei 51° erstarrte. Sie erwies sich als *Dibenzyl.* Von den höher siedenden Fraktionen ließ sich kein faßbares Produkt isolieren. *L. H.*

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 457—465.

L. Gattermann, S. Fritz und K. Beck. Über homologe Kohlenwasserstoffe der Mesitylenreihe und einige Derivate derselben[1]). — Die Verfasser stellten s-Triäthylbenzol, s-Diäthylmethylbenzol und s-Äthyldimethylbenzol dar. Zur Darstellung des *Triäthylbenzols* wandte Fritz die verbesserte Balsohnsche Methode[2]) an, indem er in eine Mischung von 50 g Benzol und 60 g Aluminiumchlorid, die am Rückflußkühler erhitzt wurde, drei bis vier Stunden lang einen lebhaften Strom Äthylen einleitete. Aus dem auf Eis gegossenen Gemische wurde durch Wasserdampf ein Öl abgetrieben, das nach vorheriger Trocknung unter Anwendung eines Hempelschen Aufsatzes mehrmals rektifiziert wurde. Die Fraktion 200 bis 215° (uncorr.) bestand aus fast reinem s-Triäthylbenzol. Die Fraktion unter 200° verwendet man zweckmäßig bei einer neuen Synthese. Daß der erhaltene Kohlenwasserstoff der Mesitylenreihe angehört, bewies schon Balsohn durch Überführung desselben durch energische Oxydation in Trimesinsäure. Fritz führte die Fraktion 200 bis 215° (s-Triäthylbenzol) in *s-Triäthylbenzoësäure* über. Das Amid derselben wurde erhalten durch Einwirkung von 14 g Aluminiumchlorid auf eine Mischung von 12 g der Fraktion 200 bis 215° mit 30 g Schwefelkohlenstoff und 10 ccm Harnstoffchlorid. Die Verseifung des Amids gelang durch Alkalien nur sehr schwer. Die *Gattermannsche Methode zur Verseifung der Amide*[3]) — Erhitzen der Amide in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit — lieferte in wenigen Minuten *s-Triäthylbenzoësäure.* — Monokline Tafeln von starkem Lichtbrechungsvermögen und vom Schmelzp. 113°. Als diorthosubstituierte Säure setzt die s-Triäthylbenzoësäure der Veresterung sowohl nach V. Meyer als nach Emil Fischer infolge sterischer Hinderung Schwierigkeiten entgegen. Durch Destillation der reinen Träthylbenzoësäure mit Kalk wird Triäthylbenzol vom Siedep. 218° erhalten. — Mit schwach rauchender Salpetersäure erwärmt, bildet die Säure *Dinitrotriäthylbenzoësäure*, welche, aus Ligroin umkristallisiert, gelbe, breite Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 129° bildet. *Tribromtriäthylbenzol* wird leicht erhalten, wenn man den Kohlenwasserstoff mit überschüssigem Brom und einigen Körnchen Jod einige Zeit stehen läßt. Derbe, farblose Kristalle aus absolutem Alkohol vom Schmelzp. 105 bis 106°. *Trinitrotriäthylbenzol* entsteht, wenn man den Kohlenwasserstoff in ein Gemisch von etwa gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Sal-

---

[1]) Ber. 32, 1122—1127. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 31, 540; 34, 635; JB. f. 1879, S. 367; f. 1880, S. 456 f. — [3]) Ber. 32, 1118.

petersäure einträgt und eine Viertel- bis eine halbe Stunde zum gelinden Sieden erhitzt. Seidenglänzende, hellgelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 108 bis 109°, die bei raschem Erhitzen verpuffen. *Diacetyltriäthylbenzol* entsteht, wenn man eine Mischung von 1 g Kohlenwasserstoff, 2,5 g frisch destilliertem Acetylchlorid und 3 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung allmählich mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt und dann noch eine Stunde auf 30 bis 40° erhitzt. Derbe, farblose, stark lichtbrechende Kristalle aus Ligroin vom Schmelzp. 77°. — *s-Diäthylmethylbenzol.* Läßt man, genau wie oben beschrieben, auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Äthylen einwirken, so resultiert s-Diäthylmethylbenzol, welches zwischen 195 bis 200° siedet. Daß dieser Kohlenwasserstoff der s-Reihe angehört, folgt aus dem Verhalten seiner Carbonsäure, welche nach E. Fischers Methode keinen Ester liefert. *s-Diäthylmethylbenzoësäure* wurde in Form ihres Amides genau wie s-Triäthylbenzoësäure aus s-Diäthylmethylbenzol erhalten. Das *s-Diäthylmethylbenzamid* bildet, aus Ligroin kristallisiert, feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 106 bis 107°. *s-Diäthylmethylbenzoësäure* wurde beim Verseifen mit Nitrit aus dem Amid erhalten. Die Säure kristallisiert aus Ligroin in derben Kristallen vom Schmelzp. 90 bis 91°. *Trinitrodiäthylmethylbenzol* wurde wie das entsprechende Trinitroderivat des s-Triäthylbenzols erhalten. Es kristallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmelzp. 86 bis 87°. *s-Äthyldimethylbenzol* entsteht aus Xylol und Äthylen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Die Fraktion zwischen 185 bis 195° besteht fast ausschließlich aus reinem Äthyldimethylbenzol. Das *Amid der s-Äthyldimethylbenzoësäure* wurde aus Äthyldimethylbenzol (1 g), Schwefelkohlenstoff (15 ccm als Lösungsmittel), Aluminiumchlorid (4 g) und Cyanursäure (3 g) bei 40° erhalten. Kristallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln, Schmelzp. 87,5°. Durch Verseifen mit Nitrit wurde die freie Säure erhalten. *s-Äthyldimethylbenzoësäure.* Derbe, meßbare Kristalle aus Ligroin vom Schmelzp. 101°. *Bsch.*

J. K. Smith. Unvergängliche Normalfarblösungen und ihre Anwendung bei der Wertbestimmung des Benzols nach der „Säureprobe“ [1]). — Nachdem Verfasser die für die Wertbestimmung des neunziger wie fünfziger Benzols üblichen Proben — Bestimmung des spezifischen Gewichts und Destillierprobe — eingehend besprochen hat, macht er den Vorschlag, bei der Säureprobe nach Ehrle gefärbte — braune und grüne Lösungen anorganischer,

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 212.

unveränderlicher Natur einzuführen und den Grad der Färbung, der im Benzol durch 66 proz. Schwefelsäure hervorgerufen wird, an der Hand dieser Normal-Farblösungen zu messen, und so Rückschlüsse auf die Reinheit des Benzols zu ziehen. Er bietet zu dem Zweck die Lösungen, die sich in seiner Praxis bewährt haben, als Normal-Farblösungen an. *Bsch.*

W. H. Mills und Th. H. Easterfield. Über Abkömmlinge des Dibenzylmesitylens [1]). — Dibenzoylmesitylen, wie es von Louise [2]) beschrieben wurde, ist nach dessen Methode nur schwer zu isolieren. Gute Ausbeute wurde indessen erhalten bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Mesitylen bei niederer Temperatur und Gegenwart von viel Aluminiumchlorid. Das *Dibenzoylmesitylen* wird durch Zink in alkoholisch-alkalischer Lösung schnell reduziert, und es bildet sich *Dihydroxydibenzylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3(CH.C_6H_5.OH)_2$, ein dickes Öl, das bei 326 bis 330° und 50 mm Druck siedet. *Dibenzylmesitylen* wird aus dem sekundären Alkohol durch anhaltende Reduktion mittels Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung erhalten oder besser durch Sieden des Diketons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. *Dibenzylmesitylen* ist in kaltem Alkohol wenig, leicht in heißem löslich, aus dem es in gut ausgebildeten Prismen kristallisiert. Es schmilzt bei 89° und siedet bei 280° und 30 mm Druck. Dieses Dibenzylmesitylen ist von dem von Louise (loc. cit.) hergestellten verschieden, indem letzteres bei 131° schmilzt und in heißem Alkohol nur wenig löslich ist. Vermutlich liegt im letzteren Falle das *Tribenzylmesitylen* vor. — Wenn Dibenzoylmesitylen im geschlossenen Rohr mit verdünnter Salpetersäure bei 140° oxydiert wird, bilden sich neben geringen Mengen *Dibenzoylmesitylensäure* der Hauptsache nach zwei isomere Säuren, nämlich: *Dibenzoyluvitinsäuren.* Erstere (Dibenzoylmesitylensäure) wird aus der Lösung der Natriumsalze durch Essigsäure und essigsaures Natrium, letztere, die Dibenzoyluvitinsäuren, werden durch verdünnte Salzsäure aus dem Filtrate gefällt. Durch Methylalkohol und Salzsäuregas werden die rohen Dibenzoyluvitinsäuren verestert. Ein Ester dieser Säuren ist kristallinisch und schmilzt bei 248°. Er ist schwer löslich in Alkohol im Gegensatz zu dem zweiten Ester, der ölig und leicht löslich in diesem Lösungsmittel ist. Bei Hydrolyse der Ester bildet sich aus dem vom Schmelzp. 248° eine Säure, die bei 262° schmilzt, während sich aus dem öligen Ester eine

---

[1]) Chem. News 79, 92. — [2]) Ann. chim phys. [6] 6, 191; JB. f. 1885, S. 700 f.

Dibenzoyluvitinsäure vom Schmelzp. 210° bildet. Die Säure mit dem Schmelzp. 262° läßt sich leichter verestern, als die vom Schmelzp. 210°. Das Gemisch der Dibenzoyluvitinsäuren wird durch alkalische Permanganatlösung zu Dibenzoyltrimesinsäure oxydiert, welche aus verdünnter Salzsäure in kleinen Rosetten vom Schmelzp. 245° kristallisiert. Ihre Salze, mit Ausnahme des Silber-, Kupfer-, Blei-, und Eisensalzes sind leicht löslich. *Bsch.*

G. Lemoine. Überführung des Styrols in Metastyrol unter dem Einflusse des Lichtes [1]). — Das *Styrol*, C_8H_8, wandelt sich durch den Einfluß der Wärme im Dunkeln in ein Polymeres — das *Metastyrol* — um. Die Gesetze dieser Umwandlung erinnern an die des Phosphors. Dieselbe Polymerisation findet bei gewöhnlicher Temperatur durch den Einfluß des Sonnenlichtes statt, aber langsam (in einer Stunde 1 bis 3 Proz.). Die Mischung bleibt homogen, denn das Metastyrol löst sich im Überschuß des Styrols auf. Verfasser verwandte zur Polymerisation des Styrols ein doppelt destilliertes Produkt, welches er fünf bis sechs Stunden in Glasgefäßen mit parallelen Seitenwänden von 1,4 und 10 mm Wandstärke dem direkten Sonnenlichte aussetzte, und bestimmte durch Destillation der Einwirkungsprodukte im Vakuum die Menge des entstandenen Metastyrols. Die Wirkung des Lichtes besteht nach Verfasser darin, daß die exothermische Reaktion, welche auch im Dunkeln bei gleicher Temperatur langsam erfolgt, durch den Einfluß des ersteren beschleunigt wird. *Bsch.*

J. U. Nef. Über das Phenylacetylen, seine Salze und seine Substitutionsprodukte [2]). — Die Existenz zweier Reihen von Kohlenwasserstoffen C_2H_2, sowie deren Substitutionsprodukte und das auffallende Verhalten des Dijodacetylidens $CJ_2:C$ und des Bromacetylidens $CHBr:C$, hat Verfasser bereits früher [3]) beschrieben. Er hat die Vermutung *nicht* bestätigt gefunden, daß Jodallylen, Jodphenylacetylen uud einige von Lespieau dargestellte Allylenderivate, ferner die Salze der monoalkylierten Acetylene Derivate des Acetylidens $H_2C{=}C$ seien. Diese Substanzen sind im Gegensatz zu den giftigen, unangenehm riechenden Acetylidenkörpern süß riechende, nicht giftige Körper. Isomere, jener Reihe angehörend, sind nicht gefunden, doch sind die Eigenschaften der halogenisierten Acetylidene so auffallend verschieden von denen der halogenisierten Acetylene, daß hierdurch eine weitere Stütze für die Konstitution der zuerst genannten Körper gewonnen werden

[1]) Compt. rend. 129, 719—722. — [2]) Ann. Chem. 308, 264—328. — [3]) Daselbst 298, 361—363.

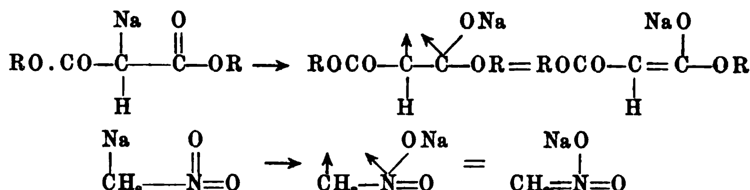
kann. Der von Baeyer[1]) als Jodacetylen angesehene giftige Körper ist Dijodacetyliden. Da das Jodacetylen von Paternò und Peratoner[2]) analog dem Jodallylen, Chlor-, Brom- und Jodphenylacetylen einen angenehm riechenden, nicht giftigen Körper darstellt, so nimmt Verfasser an, daß es der Acetylenreihe $JC \equiv CH$ angehört; die spontan entzündlichen, giftigen Körper C_2HCl und C_2HBr gehören dagegen der Acetylidenreihe an. — Das *Phenylacetylen*, dessen Darstellung Glaser früher schon beschrieben hat[3]), erhielt Friedel[4]) durch Behandlung des aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid entstandenen Chlorids mit Alkali. Nach der von Morgan[5]) angegebenen Darstellungsmethode für Phenylacetylen — Destillieren von Acetophenonchlorid bei vermindertem Druck über stark erhitzten Ätzkalk — erhielt man Gemische von Verbindungen, aus denen das Phenylacetylen nur in Form des Kupfersalzes abzuscheiden ist; ω-Bromstyrol ist weit schwerer mittels erhitzten Kalks zu zersetzen, als α-Chlorstyrol; dagegen gibt es wie α-Chlorstyrol beim Erhitzen mit wenig Alkohol + 3 Mol. festen Ätzkalis auf 120 bis 140° gute Ausbeute an Phenylacetylen. — Darstellung von *ω-Bromstyrol* aus Zimtsäure. 100 g Zimtsäure werden in 500 bis 600 g heißem Chloroform gelöst, die Lösung wird abgekühlt, bis sich eben Kristalle zeigen. Unter Umschütteln und Kühlen fügt man in zwei bis drei Portionen rasch 108 g Brom in 60 g Chloroform hinzu. Nach einigen Minuten scheidet sich das Dibromid (180 bis 190 g Rohprodukt) vollständig ab. — Je 200 g Zimtsäuredibromid werden mit 1140 ccm 10proz. Sodalösung eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das gebildete ω-Bromstyrol wird mittels Scheidetrichter abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und so zur Darstellung von Phenylacetylen benutzt. — ω-Bromstyrol ist ein hyazinthartig riechendes Öl, welches bei 20 mm Druck bei 108°, bei 36 mm Druck bei 122° siedet und bei 24,8° das spez. Gew. 1,39 besitzt. — *Die Überführung von ω-Bromstyrol in Phenylacetylen* geschieht in der Weise, daß man 150 g Bromstyrol mit 132 g absoluten Alkohol und 150 g Ätzkali (in Stücken) sechs bis acht Stunden am Rückflußkühler auf 130 bis 135° erhitzt. Nach Zusatz von viel Wasser, Extrahieren mit Äther und Trocknen mittels Chlorcalcium wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Man erhält so 60 Proz. der theoretischen Ausbeute vom Siedep. 142 bis 143° und vom spez.

---

[1]) Ber. 18, 2274; JB. f. 1885, S. 1401. — [2]) Gazz. chim. ital. 19, 584; JB. f. 1890, S. 873. — [3]) Vergl. Ann. Chem. 154, 151. — [4]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 124. — [5]) Chem. Soc. J. 29, 164.

Gew. 0,927 bei 22°. Als Nebenprodukt bildet sich bei dieser Umsetzung Phenylvinyläthyläther, ($C_6H_5.CH{=}CHO.C_2H_5$), aber kein Styrol. — Die Überführung von rohem α-Chlorstyrol in Phenylacetylen wird bewirkt, indem man 44 g rohes α-Chlorstyrol (aus Acetophenon) mit einer möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat etwa 13 Stunden auf 110 bis 130° erhitzt. Ausbeute 12 bis 14 g Phenylacetylen. — Phenylacetylen wird durch Schwefelsäure in Acetophenon übergeführt. Bei Anlagerung von Bromwasserstoff an Phenylacetylen tritt nur *α-Bromstyrol* auf. *Phenylacetylendibromid* entsteht mit guter Ausbeute, wenn man 15,6 g Brom, in 15 g Chloroform gelöst, zu einer mit Eiskochsalz gekühlten Lösung von 10 g Phenylacetylen in 20 g Chloroform setzt. Ausbeute 20 g eines angenehm riechenden Öles vom Siedep. 132 bis 135° bei 15 mm Druck. Verfasser hat ferner Synthesen mit Salzen des Phenylacetylens ausgeführt. *Phenylacetylennatrium* addiert sich wie Zinkäthyl leicht an die Carbonylgruppe CO, wie sie in Aldehyden, Ketonen, Säureestern und Chloriden, sowie Anhydriden enthalten ist. Man erhält *Phenylacetylennatrium*, indem man Phenylacetylen in der fünf- bis zehnfachen Menge absoluten Äthers auflöst und mit der berechneten Menge Natrium in Form von Draht behandelt. — *Benzoylphenylacetylen*, $C_6H_5.C{\equiv}C{-}CO.C_6H_5$, wird aus Phenylacetylennatrium und Benzoylchlorid in Äther erhalten. Farblose Tafeln (aus Ligroin vom Siedep. 40 bis 60°), die bei 49 bis 50° schmelzen und in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins leicht löslich sind. Bildet mit Jod in ätherischer Lösung ein Additionsprodukt, das bei 148 bis 150° schmilzt. *Acetylphenylacetylen*, $CH_3.CO.C{\equiv}C{-}C_6H_5$, entsteht aus Phenylacetylennatrium und Acetylchlorid in stark gekühlter, sehr verdünnter, absolut ätherischer Lösung. Süß und stechend riechendes Öl vom Siedep. 122 bis 128° bei 12 mm Druck. Wird durch konzentrierte Schwefelsäure schon in der Kälte in *Benzoylaceton* vom Schmelzp. 61° umgewandelt. Gibt mit Jod in ätherischer Lösung ein Additionsprodukt. Wasserhelle, würfelartige Kristalle vom Schmelzp. 102°. *Phenylpropiolsäureäther* aus Phenylacetylennatrium und Chlorkohlensäureester in ätherischer Lösung. Siedep. 153° bei 22 mm Druck. *Acetophenonphenylacetylen*, $C_6H_5(CH_3)C(OH).C:C.C_6H_5$, entsteht aus Phenylacetylen, Na-Draht und Benzophenon in absolut ätherischer Lösung. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 82°. — Verfasser zieht aus den mit Natriumphenylacetylen angestellten Versuchen den Schluß, daß Körper von der Zusammensetzung $COOR{-}CHNa{-}COOR$, $Na{-}CH_2{-}NO_2$ und $CH_3.CO{-}CHNa{-}COOR$

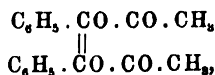
als solche unmöglich existieren können. Es muß vielmehr in diesen Natriumcarbidverbindungen sofort eine Anlagerung eines Teiles des Moleküls an das vorhandene ungesättigte Carbonyl, bezw. Nitrosyl stattfinden:



d. h. das Natrium wird sofort vom Kohlenstoff zum Sauerstoff übergehen. So geht Phenylacetylen mit Natrium-, bezw. mit Zinkäthyl in Natrium-, bezw. Zinkphenylacetylen, $C_6H_5C_2Na$ bezw. $(C_6H_5C_2)_2Zn$, über unter Entwickelung von Wasserstoff, bezw. Äthan. In ganz ähnlicher Weise wird Malonsäureäther, $(COOR)_2CH_2$, bei Behandlung mit Natrium, bezw. mit Zinkäthyl in Natrium-, bezw. Zinkmalonsäureäther übergeführt:

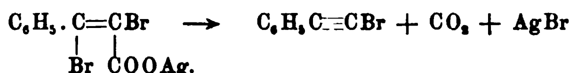


wobei sich nicht unterscheiden läßt, ob sich hier zunächst eine Verbindung COOR–CHNa.COOR, bezw. COOR–CHZn.COOR bildet, oder ob das Metall direkt an Sauerstoff tritt. — Läßt man auf Benzil (10 g), in der zehnfachen Menge absoluten Äthers gelöst, 1 Atom Natrium (1,1 g) einwirken, so entsteht *Benzilnatrium*. Dasselbe spaltet sich mit verdünnter Schwefelsäure in gleiche Teile Benzil und Benzoin. — *Isobenzil* wurde erhalten aus Benzil (10 g), Natrium (1,1 g) und Benzoylchlorid (6,7 g), bezw. Benzoësäureanhydrid (8,0 g) in absolut ätherischer Lösung. Sobald kein violett gefärbtes Benzilnatrium mehr vorhanden ist, wird erwärmt und heiß vom weißen Niederschlage abfiltriert. Aus dem Filtrate kristallisiert *Isobenzil*, während Benzil in Lösung bleibt. *Isobenzil* (Dibenzoyldioxystilben) kristallisiert in meßbaren, farblosen, wasserhellen Kristallen (aus Äther) vom Schmelzp. 159°. — Auf ähnliche Weise wurde *Diacetyldioxystilben*,



aus Benzilnatrium und Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung erhalten. Dasselbe kristallisiert aus Äther in farblosen, wasserhellen Kristallen vom Schmelzp. 118°. — Das *Jodphenylacetylen*,

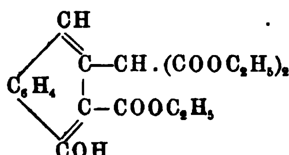
$C_6H_5C{\equiv}CJ$, ist vom Verfasser nach sechs in der Literatur angeführten Methoden herzustellen versucht worden. Am zweckmäßigsten hat sich die Darstellung aus Natriumphenylacetylen und Jod in absolut ätherischer Lösung erwiesen. Die Konstitution des Jodphenylacetylens wurde durch die Überführung desselben in Jodacetophenon erwiesen, welche bewerkstelligt wurde durch Erwärmen auf 30 bis 40° eines Gemisches von 25 ccm Eisessig und 12 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 5 g Jodphenylacetylen. *Jodacetophenon* schmilzt bei 30° und siedet unter 30 mm Druck bei 170°. Die Substanz greift die Augen sehr stark an. Bei Behandlung von Jodphenylacetylen mit Silberacetat hat Verfasser konstatiert, daß diese Umsetzung ohne Beteiligung des vorhandenen Jodatoms eintritt. Von Phenylessigsäure und Phenylacetylensilber hatte sich keine Spur gebildet, wohl aber ein Öl, das die Augen stark angreift und bei 179° (unter 24 mm Druck) siedet. Verfasser hat dasselbe analysiert und spricht es als ein Dianhydrid eines Essigsäureadditionsproduktes, $C_6H_5C(OCOCH_3)_2CH_2J-2H_2O = C_{12}H_9JO_2$, an. — *Bromphenylacetylen*, $Br-C{\equiv}C-C_6H_5$, wurde auf drei verschiedenen Wegen erhalten. 1. und 2. aus ω-Dibromstyrol, bezw. aus Phenylacetylendibromid durch Erhitzen mit 1 Mol. alkoholischen Kalis, 3. aus den isomeren Dibromzimtsäuren durch Erhitzen der Silbersalze auf 120, bezw. auf 170°:



$$\underset{\displaystyle Br\quad COOAg.}{C_6H_5.C{=}CBr} \longrightarrow C_6H_5C{\equiv}CBr + CO_2 + AgBr$$

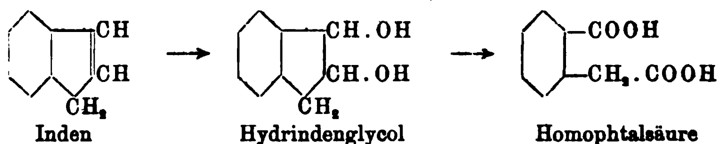
— *Bromphenylacetylen* ist ein farbloses, stark süß riechendes Öl vom Siedep. 96° bei 15 mm Druck. Spez. Gew. 1,456 bei 24,2°. Beim Stehen geht es in ein polymeres rotes Harz über. — *Bromphenylacetylendijodid*, $C_6H_5.CJ{=}CBrJ$, erhält man, wenn man auf Bromphenylacetylen (2,9 g) Jod (4,4 g) in ätherischer Lösung 24 Stunden einwirken läßt und das überschüssige Jod durch verdünnte Natronlauge entfernt. Aus Ligroin (Siedep. 40 bis 60°) umkristallisiert erhält man das *Bromphenylacetylendijodid*, in schweren, citronengelben, durchsichtigen, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 65 bis 66°. — *Chlorphenylacetylen*, $C_6H_5C{\equiv}C-Cl$, stellt ein angenehm süß riechendes Öl dar, das bei 74° unter 14 mm Druck siedet. Eigentümlich ist das Verhalten dieses Körpers gegen Natriummalonsäureäther. Dasselbe ist ganz anders als beim Brom- und Jodphenylacetylen, was darauf zurückzuführen ist, daß beim Chlorderivat eine Anlagerung von Malonsäureäther an die Acetylenbindung, beim Brom- und Jodderivat dagegen an das mehr reaktionsfähige Halogenatom stattfindet. Aus Chlorphenylacetylen

und Malonsäureäther bei Gegenwart von Natriumäthylat wurde ein neutrales Öl erhalten, das bei weiterem Erhitzen auf 230° unter vermindertem Druck eine phenolartige Substanz liefert, die, aus Alkohol kristallisiert, bei 88 bis 89° schmolz. Dieser phenolartige Körper lieferte beim Verseifen und darauf folgender Abspaltung von CO_2 das bekannte 2-Methylnaphtol-4, vom Schmelzp. 92°. Hieraus zieht Verfasser den Schluß, daß die aus Chlorphenylacetylen und Malonsäureäther erhaltene Substanz die folgende Konstitution besitzt:



Es läge somit eine neue Synthese von Naphtalinderivaten vor. *Bsch.*

Fr. Heusler und H. Schieffer. Über die Darstellung von Homophtalsäure und von β-Hydrindon aus dem Inden des Steinkohlenteers [1]. — Die Verfasser verwandten die an Cumaron und Inden reiche Fraktion des Steinkohlenteers, aus dem sie nach dem Pikrinsäureverfahren das Cumaron abschieden, welches der eine der Verfasser mit verdünnter Permanganatlösung unter Eiskühlung oxydierte. Es wurde *Hydrindenglycol* erhalten und zwar aus dem dem Cumaron stets beigemengten Inden. Während dieser Körper aus indenhaltigen Teerfraktionen in größerer Menge mit Vorteil nicht dargestellt werden konnte, bot die Behandlung dieser Fraktionen mit einem Überschuß von Permanganat eine bequeme Darstellungsmethode von Homophtalsäure:

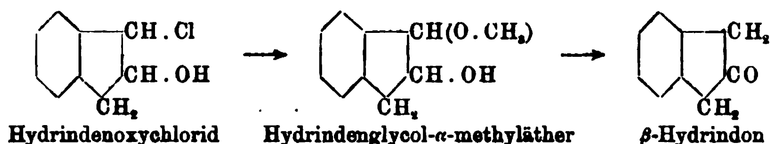


Inden — Hydrindenglycol — Homophtalsäure

Oxydationsprodukte des Cumarons sind nicht weiter untersucht worden. β-Hydrindon entsteht, wenn man Hydrindenglycol mit verdünnter Schwefelsäure kocht; ferner, wenn man das nach Krämer und Spilker dargestellte Hydrinden-oxychlorid oder -oxybromid successive mit Natriummethylat und verdünnter Schwefelsäure behandelt. In beiden Fällen entsteht das symmetrische β- und nicht das unsymmetrische α-Hydrindon.

---

[1]) Ber. 32, 28—34.



Das β-Hydrindon ist ein sehr kondensationsfähiger Körper; die Wasserstoffatome beider Methylengruppen lassen sich durch die Nitrosogruppe ersetzen. — *β-Hydrindon* schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 58° und liefert ein bei 152° schmelzenzendes *Oxim*. *Anhydro-bis-β-Hydrindon* ist ein Kondensationsprodukt des β-Hydrindons und entsteht aus der Lösung desselben in Holzgeist mittels verdünnter Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure. Schmelzp. bei 170°. Schwer löslich in Äther und Alkohol; leicht in Chloroform. *Diisonitroso-β-Hydrindon* entsteht aus β-Hydrindon durch salpetrige Säure in alkoholischer Lösung (Amylnitrit und Salzsäure). Schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Gelblich-weißes, krümeliges Pulver. *Bz-4-Nitro-β-Hydrindon* aus β-Hydrindon und rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) unter Kühlung. Braune, goldglänzende Nadeln vom Schmelzp. 141 bis 141,5°. Wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist zuerst purpurrot, dann schmutzigrot. Verdünnte Salpetersäure oxydiert zu 1, 2, 4-Nitrophtalsäure. Chromsäureanhydrid in Eisessig liefert 1, 2, 4-*Nitrohomophtalsäure* vom Schmelzp. 184,5°. Letztere gibt mit 40proz. Salpetersäure 1, 2, 4-Nitrophtalsäure, deren *Diäthylester* bei 32 bis 34° schmilzt. Der *Diäthylester* der 1, 2, 4-Nitrohomophtalsäure hat den Schmelzp. 57°. *Bsch.*

R. W. Allen. Der Maximaldruck des Naphtalindampfes [1]). — Die genaue Kenntnis des Betrages an *Naphtalin*, das erforderlich ist, ein gegebenes Gasvolum bei verschiedenen Temperaturen damit zu sättigen, ist für Gasingenieure von besonderer Bedeutung. Verfasser hat daher den Dampfdruck des Naphtalins sowohl durch Verdampfung desselben als nach der „barometrischen" Methode bestimmt und gut übereinstimmende Resultate erhalten, welche jedoch, besonders bei niederen Temperaturen, merklich abweichen von den von Naumann angegebenen. Die Abhandlung enthält Tabellen, welche die nach beiden Methoden bestimmten Drucke enthalten, wie auch die Gewichte Naphtalin, die erforderlich sind, um einen Cubikmeter Gas bei Temperaturen von 0 bis 130° zu sättigen. *Bsch.*

---

[1]) Chem. News 79, 237.

S. P. Thompson. Über eine organische Verbindung mit großer Doppelbrechung[1]). — Diese Substanz ist kristallisiertes *Naphtalin*, welches 60 Proz. mehr Doppelbrechung aufweist als isländischer Doppelspat. Es ist ganz außerordentlich spröde und daher schwer zu verarbeiten. Geschliffene Flächen müssen sofort mit Glas abgedeckt werden, um Sublimation der Substanz zu verhüten. *Bsch.*

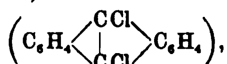
Greville Williams. Doppelbrechung bei Naphtalin und einem seiner Chlorderivate[2]). — Im Anschluß an vorstehende Mitteilung von S. P. Thompson[3]) macht Verfasser darauf aufmerksam, daß er in seinem Artikel „Über Naphtalin"[4]) des *Tetrachlornaphtalins* Erwähnung getan habe als einer Substanz, die aus Benzol in farblosen, durchsichtigen Rhomboëdern kristallisiere. Wenn größere Mengen dieses Körpers kristallisieren, so bilden sich leicht Kristalle von fast ein Viertel Zoll Länge, bei denen Verfasser schon damals die Eigenschaft der Doppelbrechung konstatiert hat. *Bsch.*

H. Bassett. Über die Reduktion der Chromsäure durch Essigsäure und ihre Wirkung bei der Prüfung des Anthracens[5]). — Bei einer Reihe von *Anthracenbestimmungen* im Rohanthracen stießen dem Verfasser Unregelmäßigkeiten auf, die er sich nicht erklären konnte. Er fand dann, daß das Resultat der Analyse durch die Reinheit des angewandten Eisessigs beeinflußt werden kann. Ein Eisessig vom Schmelzp. 16,7 reduzierte für sich allein von 15 g Chromsäure in 24 Tagen 0,16 g; ein anderer mit Aceton und Aldehyden verunreinigter Eisessig vom Schmelzp. 13,3 sogar 0,87 g. Nach vierstündigem Kochen unter Einhaltung der für die Chinonanalyse giltigen Bestimmungen hatte der bessere Eisessig 4,4, der andere 6,45 g von 15 g angewandter Chromsäure reduziert. Für die Prüfung von Rohanthracen ergeben sich daraus Fehler und zwar bei Anwendung geringerer Essigsäure werden die Resultate zu hoch ausfallen (bis 0,49°). Auch bei langem Aufbewahren der fertigen Chromsäurelösung wird ihre Stärke infolge von Reduktion abnehmen, was ebenfalls zu zu hohen Resultaten führen soll. *Bsch.*

W. R. Orndorff und H. A. Megraw. Über Dimethyldianthracen, eine polymere Modifikation des *β*-Methylanthracens[6]). — Der eine von den Autoren hat in einem früheren Aufsatze[7]) dargetan, daß Anthracen, wenn es in Benzol suspendiert

[1]) Chem. News 80, 291. — [2]) Daselbst, S. 305. — [3]) Vergl. das vorangehende Referat. — [4]) Vergl. Watts Dictionary of Chem., 1866, Bd. IV. — [5]) Chem. News 79, 157. — [6]) Amer. Chem. J. 22, 152—157. — [7]) Daselbst 17, 658; JB. f. 1895, S. 1519.

und dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, bald in eine polymere Modifikation vom zweifachen Molekulargewicht übergeht. Dies Produkt nennen die Verfasser Dianthracen. Aus demselben ließen sich Substitutionsprodukte nicht herstellen, da bei Einwirkung verschiedener Reagenzien die polymere Form in die einfach-molekulare zurückverwandelt wird und höchstens Derivate des Anthracens entstehen. Es wurde dann versucht, Substitutionsprodukte des Dianthracens herzustellen, indem man Substitutionsprodukte des Anthracens in geeigneter Lösung, bezw. Suspension dem direkten Sonnenlichte aussetzte. Auf diese Weise gelang es, aus Anthranol (γ-Hydroxyanthracen) Dianthranol herzustellen. Ferner wurde gefunden, daß, wenn beide γ-Wasserstoffatome im Anthracen durch Chlor ersetzt waren,

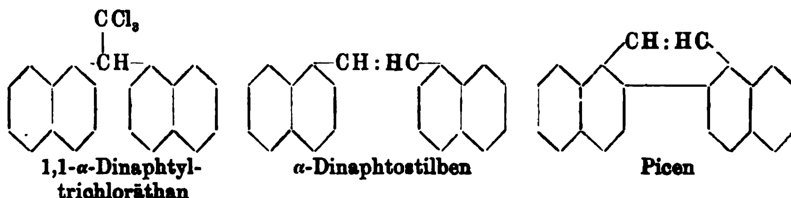


sich dieses Dichloranthracen nicht mehr polymerisieren ließ. Für β-substituierte Anthracene haben sie die Möglichkeit einer Polymerisation zu den entsprechenden Dianthracenderivaten nachgewiesen durch Herstellung von Dimethyldianthracen aus β-Methylanthracen. Zur *Darstellung von Dimethyldianthracen* aus β-Methylanthracen vom Schmelzp. 199 bis 200° wurde das letztere in Benzol in einem weißen Glase suspendiert und der Einwirkung des Sonnenlichtes während der Sommermonate ausgesetzt, wobei die Polymerisation eintrat. Das *Dimethyldianthracen* kristallisiert aus Toluol in weißen Kristallen vom Schmelzp. 228 bis 230° uncorr. Beim andauernden Erhitzen geht es wieder in β-Methylanthracen vom Schmelzp. 199 bis 200° über. Reines Dimethyldianthracen zeigt nicht die bläuliche Fluorescenz, welche für Anthracen und β-Methylanthracen charakteristisch ist. Es ist in fast allen Lösungsmitteln in der Kälte und in einigen selbst in der Siedehitze unlöslich und löst sich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur wenig; besser löst es sich in Benzol, Toluol und Xylol. *Bsch.*

T. Hirn. Über eine Synthese des Picens[1]). — Schon Gräbe und Walter[2]) sprachen die Vermutung aus, daß das Picen, $C_{22}H_{14}$, das Phenanthren der Naphtalinreihe sei. Bamberger und Chattaway[3]) bestätigten später, daß Picen eine β,β-Bindung zwischen den Naphtalinkernen hat. Die Lage der Dimethinbrücke,

[1]) Ber. **32**, 3341—3343. — [2]) Ber. **14**, 175; JB. f. 1881, S. 373. — [3]) Ann. Chem. **284**, 52; JB. f. 1895, S. 1520.

für die bisher drei Möglichkeiten vorhanden waren, hat Verfasser durch folgende Synthese bewiesen:



1,1-α-Dinaphtyl-trichloräthan   α-Dinaphtostilben   Picen

1,1-α-Dinaphtyltrichloräthan wurde nach Elbs[1]) durch 15- bis 18stündiges Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in α-Dinaphtostilben übergeführt, welches durch Destillieren über auf Rotglut erhitzte Glasscherben im Verbrennungsrohr in Picen übergeführt werden konnte. Nach zwei- bis dreimaligem Umkristallisieren aus kochendem Xylol wurde das *Picen* in perlmutterglänzenden Blättchen von schwach rötlicher Farbe und dem Schmelzp. 350° (auf Woodscher Legierung) erhalten. Es zeigte in diesem Reinheitsgrade in Xylollösung eine deutlich rotgrüne Fluorescenz. Durch fraktionierte Sublimation wurde zuletzt eine schneeweiße Masse erhalten, die durch Kristallisieren aus Xylol eine farblose, blätterige, violett schimmernde Substanz lieferte, die Perlmutter glich, wie das reine Picen auch von Chattaway beschrieben worden ist. Dies ganz reine Produkt gibt mit Xylol eine nicht mehr fluorescierende Lösung und wird von konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe gelöst. *Dibrompicen*, $C_{22}H_{12}Br_2$, wird, aus Xylol kristallisiert, in feinen, haarförmigen Kristallen, die papierähnlich zusammengefilzt sind, erhalten und schmilzt bei 293 bis 294° (uncorr.). *Bsch.*

J. Klaudy und J. Fink. Über einen neuen aromatischen Kohlenwasserstoff (Cracken), $C_{24}H_{18}$, aus Erdölen[2]). — Bei Raffination des galizischen und russischen Erdöles setzt sich in den Helmen und Abzugsröhren mancher Destillierbasen, der sogenannten Crackkesseln, ein *rotes Pech* ab, welches bald fester, bald weicher und von klebriger Beschaffenheit ist, in allen Fällen aber ein lästiges Abfallprodukt bildet. Die Verfasser sind der Ansicht, daß die Bildung des roten Pechs durch pyrogene Zersetzung organischer flüchtiger Stoffe bedingt ist und stellten sich die Aufgabe, die Beschaffenheit dieses roten Pechs näher zu untersuchen. Zuerst versuchten sie durch fraktionierte Destillation das harzige

[1]) J. pr. Chem. [2] 47, 56; JB. f. 1893, S. 1073. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, II b, 788—806.

Rohprodukt zu trennen. Es zeigte sich jedoch, daß, abgesehen von rund 6 Proz. mechanisch eingeschlossenen Wassers, unter 500° nur minimale Destillatmengen übergingen. Vakuumdestillationen versuchten sie nach diesen Befunden überhaupt nicht, sondern stellten Trennungsversuche durch Lösungsmittel an. Es zeigte sich, daß Aceton, Chloroform, Cumol und Petroleum das rote Pech völlig lösen. Durch Petroleumäther aber läßt es sich in drei Fraktionen zerlegen, die nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_{24}H_{18}$ ergaben und alle drei zu ähnlichen Derivaten führten. Das ursprüngliche kleberige Pech erhärtete nach Monaten von selbst, und aus der Benzollösung desselben kristallisierten große, gelbe, grün fluorescierende Blätter aus, denen die Formel $C_{24}H_{18}$ ebenfalls zukommt. Die Verfasser sind der Ansicht, daß hier dem amorphen und rhombischen Schwefel analog physikalische Isomerie vorhanden ist und die Fraktionen des Kohlenwasserstoffs schwankende Mengen der amorphen und kristallinischen Modifikation enthalten. Der neue Kohlenwasserstoff, das „*Cracken*“, $C_{24}H_{18}$, bildet gelbe, grün fluorescierende Blättchen, die nach 15maligem Umkristallisieren aus Benzol bei 308° (uncorr.) schmelzen, bei gewöhnlichem Druck bei etwa 500° unter Zersetzung sieden. Cracken ist in Alkohol sehr wenig löslich, von kochendem Essigäther, Benzol, Petroläther, Petroleum und Cumol wird es leicht gelöst. In der Kälte lösen Aceton und Chloroform es leicht. Konzentrierte Schwefelsäure löst völlig reines Cracken unter Bildung von Sulfosäuren mit tiefblauer Farbe, unreines dagegen mit grüner Farbe. *Substitutionsprodukte des Crackens: Dibromcracken*, $C_{24}H_{16}Br_2$, kleine, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 141°. *Crackenchinon*, $C_{24}H_{16}O_2$, dunkel ziegelrote, mikroskopische Kristalle vom Schmelzp. 208°. *Dinitrocracken*, $C_{24}H_{16}(NO_3)_2$. Dunkelgelbes Pulver, verpufft beim Erhitzen. In Alkalien löslich mit brauner Farbe unter Bildung von *Dioxycracken*, $C_{24}H_{16}(OH)_2$. *Tetranitrocracken*, $C_{24}H_{14}(NO_2)_4$, hellgelbes Pulver, schmilzt leicht unter 100° und verpufft heftig beim Weitererhitzen. Alkalien lösen es mit brauner Farbe unter Denitrierung. Reduktionsversuche gelangen nicht. Cracken ist *nicht* identisch mit Burgs *Picen*. Industrielle Verwertung des Crackens scheint nach Annahme der Verfasser nicht ausgeschlosen.

Bsch.

E. Oehler. Beiträge zur Chemie des Braunkohlenteers[1]). — Die in den Mineralölfabriken zum Laugen der rohen Öle ver-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 561—563.

wendete starke Natronlauge von 40° Bé entfernt aus demselben nicht allein saure Körper (Phenole), sondern auch solche anderen Charakters. Verdünnt man die abgezogene Kreosotnatriumlösung mit dem mehrfachen Volum Wasser, so scheidet sich eine Ölschicht aus, die nun nicht wieder in Natronlauge löslich ist. Dieses von Krey „neutrales Kreosot" genannte Öl wurde durch Schütteln mit starker Schwefelsäure von ungesättigten Bestandteilen, die etwa die Hälfte betrugen, befreit und war dann beständig gegen Permanganat. Die ungesättigten Verbindungen wurden nicht untersucht. Aus den gesättigten Anteilen wurden einige chemische Individuen isoliert. Das Öl hatte das spez. Gew. 0,900. Bis 200° gingen 18 Proz., bis 250° 48 Proz. und bis 300° 75 Proz. in das Destillat über. Die Fraktion von 110 bis 115° ergab beim Nitrieren Dinitrotoluol vom Schmelzp. 73°. Die Ausbeute entsprach einem Gehalt der Ölfraktion von 34 Proz. Toluol. Außerdem wurde in der unter 100° siedenden Fraktion eine geringe Menge Benzol — dem Geruche nach — nachgewiesen. In der Fraktion von 135 bis 140° fand sich Metaxylol (24 Proz.), das als Trinitrometaxylol vom Schmelzp. 179° identifiziert wurde. Eine etwas höher als 140° siedende Fraktion enthielt Normalnonan vom Siedep. 148 bis 151° und Normaldekan vom Siedep. 158 bis 161°. In der Fraktion von 200 bis 220° wurde Naphtalin vom Schmelzp. 79° in Form des Pikrates vom Schmelzp. 149° nachgewiesen. Die über 300° siedenden Anteile enthielten Paraffin vom Schmelzp. 39,5°. — Ferner wurde das neutrale Kreosot des dunkeln Paraffinöls und des Gasöls untersucht und in beiden noch ein Undekan gefunden. Die neutralen Kreosote sind also nicht anders zusammengesetzt, als die Ausgangsmaterialien, und es zeigt sich, daß die starke Natronlauge nicht nur phenolartige Körper, sondern auch geringe Mengen der Mineralöle selbst löst, was beim Solaröl direkt bewiesen werden konnte. Ferner wurden vom Verfasser auch die Wirkungen untersucht, die Schwefelsäure bei der Reinigung der Braunkohlenteeröle ausübt. Bekanntlich entzieht die Säure dem Braunkohlenteer Pyridin, Chinolin und ähnliche Basen. Es gelang auch, Anilin in diesem Basengemisch mittels der Fichtenspanreaktion nachzuweisen; auch die Bildung von Phenylazo-β-Naphtol bestätigte die Anwesenheit desselben. Als kristallinische, aromatische Verbindungen sind im Braunkohlenteer bisher Naphtalin, Chrysen, Picen und ein Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$, nachgewiesen worden. Durch Behandlung der Fraktion 200 bis 450° ließen sich mittels Pikrinsäure nur Bestandteile isolieren, welche ölig blieben. Aus der Fraktion um 300° dagegen wurde mittels

Pikrinsäure ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{16}H_{18}$, abgeschieden. Derselbe schmilzt bei 117° und destilliert bei 300 bis 303°. Das Destillat erhärtet sofort zu einer Masse von schwach naphtalinartigem Geruch. Er sublimiert bei Wasserbadtemperatur langsam in glänzenden Nadeln, schmilzt in kochendem Wasser nicht, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Er kommt in Gelböl, Rotöl und Fettöl des Handels vor und dürfte auch im Steinkohlenteer enthalten sein. *Bsch.*

Knut Ström. Über die chemische Zusammensetzung des norwegischen Nadelholzteers[1]). — Verfasser untersuchte den auf primitive Weise aus den Wurzeln von Pinus silvestris gewonnenen sogenannten „Bauernteer“, welcher sirupdick, stark sauer, rotbraun und wegen seines Wassergehaltes trübe war. Der Teer enthielt kleinere Mengen kristallisierter Pimarsäure und besaß das spez. Gew. 1,0680 bei 15°. Der Teer wurde fraktioniert, destilliert und die einzelnen Fraktionen untersucht. Aus 10 kg Teer ging unter 100° sehr wenig über; bis 250° 3200 g (32 Proz.), bis 400° weitere 4750 g. Über 400° trat deutliche Zersetzung ein und es entwickelten sich übelriechende Dämpfe. Der untersuchte *Nadelholzteer* enthielt: 4,75 Proz. flüchtige Säuren (auf Essigsäure bezogen), 10,94 Proz. Phenole, 60,80 Proz. Kohlenwasserstoffe. Folgende Säuren wurden nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normale Buttersäure, Valeriansäure (Renard), normale Valeriansäure, Methylpropylessigsäure, normale Capronsäure, Önanthsäure, normale Caprylsäure. Wahrscheinlich vorhanden waren: Pelargonsäure, Caprinsäure und optisch inaktive Pimarsäure. Folgende Phenole wurden nachgewiesen: Kresol, Guajakol, Kreosol, Äthylguajacol, Propylguajacol, Phenole $C_{11}H_{16}O_2$ und $C_{12}H_{14}O_2$. Von den Kohlenwasserstoffen waren etwa 14 Proz. fest und etwa 86 Proz. flüssig. *Bsch.*

N. Ljubawin. Bemerkungen über Naphtateer[2]). — Verfasser teilt Untersuchungen von A. Reswjakow, Rudenko und Arewjew über den aus Naphtarückständen erhaltenen Teer mit. Neben Benzol, Naphtalin und Anthracen wird noch Methylnaphtalin gefunden, das aus den Fraktionen 235 bis 245° und 240 bis 250° (β- bezw. α-Methylnaphtalin) durch eine Kältemischung ausgeschieden und in das Pikrat übergeführt wird. Der Teer enthält keine nennenswerten Mengen von flüchtigen Säuren und Phenolen; organische Basen ließen sich nachweisen. *Lj.*

[1]) Arch. Pharm. 237, 525—543. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 358—364.

Halogenderivate.

V. Thomas. Die Einwirkung des Eisenchlorids und -bromids auf einige aromatische Kohlenwasserstoffe und deren Halogensubstitutionsprodukte[1]). — In einer früheren Notiz[2]) hat Verfasser die Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf p-Dibrombenzol beschrieben. Außer dem damals bereits erhaltenen Monobrompentachlorbenzol konnte er nunmehr drei weitere Chlorbromderivate isolieren, und zwar erstens das schon bekannte p-Chlorbrombenzol (Schmelzp. 67°) und zwei neue *Monobromtrichlorbenzole* vom Schmelzp. 93 und 138°. Verfasser hat ferner Eisenchlorid auf die Jodkohlenwasserstoffe und Eisenbromid auf die Kohlenwasserstoffe und deren Chlor- und Jodderivate einwirken lassen. Durch Einwirkung von Eisenchlorid auf die Jodkohlenwasserstoffe wurden analoge Produkte erhalten, wie bei Einwirkung von Eisenchlorid auf die entsprechenden Bromkohlenwasserstoffe. Aus Jodbenzol entstehen durch Eisenchlorid leicht *p-Chlorjodbenzol* und bei fortgesetzter Chlorierung alle Glieder der Reihe $C_6H_{(5-n)}Cl_nJ$; aus höher jodierten Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Jod eine Reihe von Chlorjodderivaten, die stets nur 1 Atom J enthalten. — Wie das Eisenchlorid, so wirkt auch das Bromid auf Benzol und Toluol, jedoch träger, und die Reaktion muß, wenn sie vollständig werden soll, durch Wärmezufuhr unterstützt werden. — Die Einwirkung von Eisenbromid auf die Chlorbenzole geht leicht von statten. Monochlorbenzol reagiert nach der Gleichung: $C_6H_5.Cl + Fe_2Br_6 = C_6H_4ClBr_{(1.4)} + Fe_2Br_4 + HBr$. Bei chlorreicheren Kohlenwasserstoffen, z. B. Dichlorbenzol, werden Chlorbromderivate der allgemeinen Formel $C_6H_{[6-(n+m)]}Cl_nBr_m$ gebildet, doch wird mit zunehmendem Chlorgehalt die Wirkung des Eisenbromids schwächer und hört beim Tetrachlorbenzol ganz auf, selbst wenn bei Wärmezufuhr die Zersetzungstemperatur des Eisenbromids erreicht wird. Bei Einwirkung von Eisenbromid auf Jodkohlenwasserstoffe wird einfach Jod durch Brom substituiert. Bildung von Jodbromderivaten findet nicht statt. Auffällig ist, daß aus Jodbenzol reichliche Mengen Dibrombenzol gebildet werden. *Bsch.*

Julius B. Cohen und Henry D. Dakin. Das Aluminiumquecksilberpaar. II. Teil. Die Einwirkung von Brom auf organische Verbindungen bei Gegenwart des Paares[3]). — Das Paar wird ver-

---

[1]) Compt. rend. 128, 1576—1578. — [2]) Daselbst 127, 184; JB. f. 1898, S. 1573. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 893—896.

wendet für Aluminiumchlorid als Halogenüberträger. Durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe oder Chloride, in welchen sich kleine Mengen des Paares befinden, entstehen so in guter Ausbeute *Brombenzol*, *Bromtoluol*, *p-Brom-m-xylol*, *p-Bromchlorbenzol* und *Brom-p-chlortoluol*. Wenn größere Mengen Brom auf Brombenzol in dieser Weise einwirken, so bildet sich *p-Dibrombenzol*, dann *1,2,4,5-Tetrabrombenzol* und schließlich *Hexabrombenzol*; aus Brom-p-chlortoluol entsteht analog Dibromchlortoluol. Bei Einwirkung von Brom auf Heptan wurden beobachtet: eine Flüssigkeit vom Siedep. 110 bis 120° (100 mm), anscheinend *Heptylbromid*, und im Rückstande *Tetrabromheptan*, $C_7H_{12}Br_4$, Kristalle vom Schmelzp. 88 bis 90°, und ein anscheinend *polymeres Tetrabromheptan*, farblose Nadeln, welche über 250° schmelzen. *L. H.*

V. Thomas. Über die Chlorbrombenzole [1]). — Verfasser stellt die Zahl der theoretisch möglichen und die Zahl der bekannten Chlorbromderivate des Benzols in einer Tabelle zusammen:

	Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren	Bekannt		Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren	Bekannt
C_6H_4BrCl	3	2	$C_6Br_2Cl_4$	3	1
$C_6H_3BrCl_2$ . . .	6	0	$C_6H_2Br_3Cl$ . . .	6	1
$C_6H_2BrCl_3$ . . .	6	0	$C_6HBr_3Cl_2$ . . .	6	1
C_6HBrCl_4	3	0	$C_6Br_3Cl_3$	3	0
C_6BrCl_5	1	0	C_6HBr_4Cl . . .	3	0
$C_6H_3Br_2Cl$ . . .	6	0	$C_6Br_4Cl_2$	3	1
$C_6H_2Br_2Cl_2$ . . .	12	1	C_6Br_5Cl	1	0
$C_6HBr_2Cl_3$ . . .	6	1			

L. H.

A. Mouneyrat und Ch. Pouret. Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf einige Chlorderivate des Benzols [2]). — Hierüber wurde teilweise schon im vorigen Jahre berichtet [3]). Nachzutragen sind noch folgende Verbindungen: *Chlorpentabrombenzol*, C_6Br_5Cl, Nadeln vom Schmelzp. 299 bis 300°. *Dichlortetrabrombenzol*, $C_6Br_4Cl_2$, Nadeln, Schmelzp. 278 bis 278,5°. *Trichlortribrombenzol*, $C_6Br_3Cl_3$, Schmelzp. 260 bis 261°. *Tetrachlordibrombenzol*, $C_6Br_2Cl_4$, Nadeln, Schmelzp. 246 bis 246,5°. *Dichlortetrabrombenzol*, $C_6Br_4Cl_2$, Schmelzp. 258 bis 259°. *L. H.*

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 181—186. — [2]) Compt. rend. 129, 605—607. — [3]) JB. f. 1898, S. 1574.

C. Loring Jackson und F. H. Gazzolo. Über gewisse Derivate des asymmetrischen Trichlorbenzols [1]). — Im Trichlorjodbenzol wird das Jod durch Wasserstoff ersetzt bei der Einwirkung von Natriumäthylat. *Trichlorjodbenzol*, $C_6H_2Cl_3J$, erhalten aus symmetrischem Trichloranilin durch Behandlung mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure und Jodwasserstoff. Lange Nadeln vom Schmelzp. 55°. Mit Natriumäthylat entsteht symmetrisches Trichlorbenzol, Schmelzp. 64°. Durch Salpeterschwefelsäure wird Trichlorjodbenzol in Trichlordinitrobenzol verwandelt. *Trichlorbrombenzol*, $C_6H_2Cl_3Br$, bildet lange Nadeln, Schmelzp. 64 bis 65°. *Trichlorbromdinitrobenzol*, dicke, rhombische Tafeln, Schmelzp. 175°. Bei der Einwirkung von Anilin werden die drei Chloratome ersetzt und es entsteht *Bromdinitrotrianilidobenzol*, Schmelzp. 175 bis 176°. Trichlorbromdinitrobenzol bildet in der Kälte mit Natriumäthylat *Bromdinitroresorcindiäthyläther*, Schmelzp. 81 bis 82°. *L. H.*

V. Thomas. Verallgemeinerung der Chlorierung mit Eisenchlorid: Chlorierung von Jodbenzolen, allgemeine Darstellung von Chlorjodderivaten [2]). — Beim Erhitzen des Jodbenzols mit Eisenchlorid beginnt schon bei 100°, reichlicher beim Kochen des Jodbenzols eine Chlorwasserstoffentwickelung. Es entsteht *Chlorjodbenzol*, Schmelzp. 56°, Siedep. 225 bis 230°. Durch energische Einwirkung können auch die höher chlorierten Derivate der Reihe $C_6H_{5-n}JCl_n$ gewonnen werden. Ferner bespricht Verfasser die Einwirkung von Eisenchlorid auf Brombenzol. Über diese Versuche wurde bereits früher berichtet [3]). *L. H.*

A. Mouneyrat. Einwirkung von Jodmonochlorid auf Monochlorbenzol in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid [4]). — Aus den Versuchen des Verfassers ergibt sich, daß sich das Jodatom im Jodmonochlorid gegen gechlorte, aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wie ein Fettradikal verhält: $C_6H_mCl_n + ClJ = C_6H_{(m-1)}Cl_nJ + HCl$. Bei allmählichem Zusatz von 200 g JCl zu einem auf 55 bis 60° erhitzten Gemenge von 500 g Monochlorbenzol und 100 g gepulvertem, trockenem Chloraluminium entsteht reichlich Chlorwasserstoff. Gleichzeitig scheidet sich Jod aus. Durch Versetzen des Filtrats mit Salzsäure und Natronlauge und fraktionierte Destillation des getrockneten Öles im Vakuum wurden neben unverändertem Monochlorbenzol, ge-

[1]) Amer. Chem. J. 22, 50—60. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 286—288. — [3]) Compt. rend. 126, 1211; 127, 184; vergl. JB. f. 1898, S. 1573. — [4]) Compt. rend. 128, 240—242.

ringen Mengen p-Dichlorbenzol und Trichlorbenzol etwa 25 bis 30 Proz. der theoretischen Ausbeute an *p-Chlorjodbenzol*, C_6H_4ClJ, Schmelzp. 56 bis 57°, Siedep. 225 bis 228°, erhalten. *L. H.*

C. Willgerodt. Über jodhaltige heterocyklische Kerne in organischen Verbindungen und die Chlorübertragung der Jodidchloride[1]). — Verfasser will versuchen, Verbindungen herzustellen, in denen das Jod in anderer Weise an der Ringbildung beteiligt ist, als in den bisher bekannten fünfgliederigen, jodhaltigen, heterocyklischen Kernen aus o-Jodosocarbon- und -sulfosäuren. Die Arbeit enthält eine Übersicht der heterocyklischen Verbindungen, welche aus den verschiedenen Chlorjodverbindungen entstehen könnten. Bei dem Versuche, aus p-Nitro-o-jodanilin durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung eine heterocyklische Verbindung zu erhalten, entstand nicht eine solche, sondern *p-Nitro-o-chlor-o-jodanilin*, $C_6H_2 . Cl . (NH_2) . J . NO_2$, goldglänzende Lamellen vom Schmelzp. 195°. *L. H.*

Nitroso- und Nitroderivate.

Eug. Bamberger, H. Büsdorf und B. Szolayski. Über die Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf Nitrosoalphyle[2]). — Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt aus Nitrosoalphylen aldolartige Polymerisationsprodukte vom Formeltypus $Alph' . N<^{OH}_{Alph'' . NO}$, aus Nitrosobenzol z. B. p-Nitrosodiphenylhydroxylamin. Haloidsäuren wirken in anderer Weise. Nitrosobenzol wird durch Chlor und Bromwasserstoff umgewandelt in ein Gemisch verschiedener Substanzen. Die Reaktionen, die sich nebeneinander abspielen, sind: I. Nitrosobenzol vereinigt sich aldolartig mit den Elementen der Salzsäure: $C_6H_5 . NO + HCl = C_6H_5 . N(OH) . Cl$. Das entstehende Produkt — Phenylchlorhydroxylamin — ist nicht isolierbar, denn es isomerisiert sich spontan zu p-Chlorphenylhydroxylamin, welches durch weitere Einwirkung von Chlorwasserstoff übergeht in Mono-, Di-, Trichloranilin und Dichlorazoxybenzol. II. Das Phenylchlorhydroxylamin wird durch Chlorwasserstoff übergeführt in Exodichloranilin. Dieses isomerisiert sich zu 2,4-Dichloranilin. III. Die Salzsäure tritt gleichzeitig reduzierend und chlorierend, bezw. oxydierend auf. Reduktionsprodukte sind: Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol; ersteres wird durch weitere Säureeinwirkung in p-Chloranilin, letzteres

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 198—203. — [2]) Ber. 32, 210—221.

durch Chlor in Dichlorazoxybenzol verwandelt. Außerdem bilden sich noch Harze und Farbstoffe. Bromwasserstoff wirkt auf Nitrosobenzol analog ein. Von den bei Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol und -toluol erhaltenen Produkten wurden folgende analysiert: *p-p-Dichlorazoxybenzol*, $N_2O.(C_6H_4Cl)_2$. Schmelzp. 154,5°, sowie gleich zusammengesetzte Verbindungen, die bei 146 bis 147°, 150,5 und 137,5 bis 138,5° schmelzen. *Dichlor- und Dibromanilin*, $C_6H_5Cl_2(Br_2)_2N$. Schmelzp. 62,5 bis 63,5 bezw. 80°. *Tribromanilin*, Schmelzp. 119°. *p-Bromanilin*, C_6H_6BrN. Schmelzp. 63°. *p-p-Dibromazoxybenzol*, Schmelzp. 168,5 bis 169,5°. *p-Bromphenylhydroxylamin*, C_6H_6BrNO. *Phenylazohydroxy-p-bromtoluid*, $C_{12}H_{10}BrN_2O$. Schmelzp. 130°. *Chlorazoxytoluol*, $C_{14}H_{13}ClN_2O$. Schmelzp. 103 bis 104°. *Chlorbenztoluidid*, $C_{14}H_{12}NOCl$. Schmelzp. 137,5 bis 138,5°. *Parabenztoluid*, $C_{14}H_{13}NO$. Schmelzp. 158°. *Bromacettoluid*, $C_9H_{10}BrNO$. Schmelzp. 116,5 bis 117,5°. *Dibromacettoluid*, $C_8H_9Br_2NO$. Schmelzp. 198 bis 199°. *Dibrom-* und *Dichlortoluidin*, $C_7H_7Br_2(Cl_2)N$. Schmelzp. 73,5 bis 74,5 bezw. 91 bis 92°. *o-Chlor-p-tolylhydroxylamin*, C_7H_8ClNO. Schmelzp. 74,5°. *Dichlorazoxytoluol*, $C_{14}H_{12}N_2OCl_2$. Schmelzp. 119 bis 120°. *L. H.*

Th. Zincke und Ph. Schwarz. Über o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe[1]). — o-Amidodiazoimide liefern beim Erhitzen Stickstoff und o-Diimide. Die Darstellung der o-Amidodiazoimide aus den Nitrodiazoimiden gelingt nicht. Dagegen geben die Nitrodiazoimide leicht unter Stickstoffentwickelung o-Dinitrosoverbindungen, die näher untersucht wurden. — *Experimentelles. o-Nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4(N_3)NO_2$, gibt bei der Reduktion kein Amidodiazobenzolimid, beim Erhitzen auf 90° entsteht *o-Dinitrosobenzol*, $C_6H_4(NO)_2$, Blätter vom Schmelzp. 72°; oxydiert o-Phenylendiamin zu *o-Diamidophenazin* und wird selbst reduziert zum Dioxim. *o-Benzoldioxim*, $C_6H_4(NOH)_2$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 142°, gibt mit o-Phenylendiamin Diamidophenazin. *Phenylenfurazan*, $C_6H_4<^{N}_{N}>O$, aus dem Dioxim und Natronlauge. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 55°. *1,3,4-Nitrodiazotoluolimid*, $C_6H_3.CH_3.NO_2.N_3$, Nadeln vom Schmelzp. 35°. *1,3,4-Dinitrosotoluol*, $C_6H_3.CH_3.(NO)_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 96 bis 97°. *1,3,4-Toluoldioxim*, $C_6H_3(CH_3)(NOH)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 127 bis 128°. *1,3,4-Toluolfurazan*, $C_6H_3CH_3<^{N}_{N}>O$, weiße Nadeln vom

[1]) Ann. Chem. 307, 28—49.

Schmelzp. 37°. *1, 2, 3-Nitrodiazotoluolimid*, $C_6H_3 . CH_3 . N_3 . NO_2$, Nadeln vom Schmelzp. 50°. *1, 2, 3-Dinitrosotoluol*, Blätter vom Schmelzp. 60°. *1, 2, 3-Toluoldioxim*, $C_6H_3 . CH_3 . (NOH)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 140°. *1,2,3-Toluylfurazan*, Nadeln vom Schmelzp. 44°. *1, 3, 5-Nitrodiazo-m-xylolimid*, $C_6H_2(CH_3)_2 . N_3 . NO_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 66°. *1,3,4,5-Dinitroso-m-xylol*, Blättchen vom Schmelzp. 108°. *1,3,4,5-m-Xyloldioxim*, Nadeln vom Schmelzp. 142°. *1,3,4,5-m-Xylylenfurazan*, $C_6H_2(CH_3)_2 \lessdot {}^{N}_{N} > O$, Nadeln vom Schmelzp. 60°. *L. H.*

P. Drost. Über Nitroderivate des o-Dinitrosobenzols[1]). — o-Dinitrosobenzol läßt sich leicht nitrieren und liefert ein Mono- und ein Dinitroderivat. Von diesen verschieden sind die isomeren Verbindungen, welche aus gewöhnlichem Dinitroanilin dargestellt werden können. — *Experimentelles*. *o-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3 . NO_2 . (NO)_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 143°. *m-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Kalium-*, *Natrium-*, *Silber-* und *Ammoniumsalz* wurden dargestellt. *Naphtalinadditionsprodukt*, $C_6H_2N_4O_6C_{10}H_8$, rote Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Anilid*, rotes Pulver. *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind löslich in Wasser. *Anilinverbindung des Anilids*, rotbraunes Pulver. Bei der Reduktion der Dinitrosoverbindung entsteht *1, 2, 3, 5-Tetraamidobenzol*. *1,2,4-Dinitrodiazobenzolimid*, $C_6H_3 . N_3 . (NO_2)_2$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 69°. *p-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3 . (NO)_2 . NO_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 72°, entsteht beim Erhitzen der vorigen Verbindung. Mit Salpetersäure entsteht *o-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_2(NO)_2 . NO_2$, gelbe Kristalle, Schmelzp. 172°. *Dianilid*, $C_{18}H_{12}N_6O_6$, dunkelrote Nadeln, Schmelzp. 168°. Das Reduktionsprodukt ist *1,2,4,5-Tetraamidobenzol*. *o-Nitrophenylenfurazan*, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 98°, erhält man beim Nitrieren von Phenylenfurazon. Bei der Reduktion entsteht Triamidobenzol. *L. H.*

M. Konowalow. Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. VII. Die Nitrierung der Methylbenzole und die Produkte dieser Nitrierung[2]). — Bei der Nitrierung des Toluols erhält Verfasser die günstigsten Resultate (etwa 43 Proz.) mit einer HNO_3 vom spez. Gew. 1,12 und einer Einwirkungsdauer von zwei Tagen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren. m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen können ebensogut auch in offenen Gefäßen bei Siedetemperatur nitriert werden, und zwar geht die Reaktion beim Mesitylen am schnellsten, beim m-Xylol am langsamsten vor sich.

---

[1]) Ann. Chem. 307, 49—69. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 254—273.

Die Ausbeute an Nitroprodukten mit der Nitrogruppe in der Seitenkette beträgt beim m-Xylol etwa 51 Proz., beim p-Xylol und Mesitylen 28 Proz.; die Butyltoluole liefern 70 Proz. Rohprodukt. Angewandt wird HNO_3 vom spez. Gew. 1,075. Verfasser erhält bei der Nitrierung des Mesitylens mit verdünnter HNO_3 stets neben tertiären auch eine gewisse Menge primären Nitroproduktes, was von obigen Forschern nicht beobachtet worden war. Die Reinigung der Nitroverbindungen geschieht durch Darstellung des Natriumsalzes und Zerlegung desselben durch CO_2 oder Borsäure. *Phenylnitromethan*, Siedep. 141 bis 142°; schon bei $b = 35$ mm tritt merkliche Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd ein. $d_0^0 = 1{,}1756$; $d_0^{20} = 1{,}1598$; $n_D^{20} = 1{,}532\,30$. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und zeigen die Nitrolsäurereaktion, mit starken Säuren geben sie kristallinisches Isophenylnitromethan. Durch Reduktion mit HCl und Sn entsteht Benzylamin; Siedep. 182°; $d_0^{20} = 0{,}9707$; $n_D^{20} = 1{,}540\,15$. *m-Tolylnitromethan*,



$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3 & (1)\\ CH_2{-}NO_2 & (3)\end{matrix}$$

stellt eine gelbliche Flüssigkeit dar, die auch beim Abkühlen mit Schnee und Kochsalz nicht kristallisiert. Es siedet unter Zersetzung bei 140°; $d_0^0 = 1{,}1370$; $d_0^{20} = 1{,}1197$. Das Molekulargewicht wird bestimmt zu 152. Als Zersetzungsprodukt tritt m-Toluylsäure auf (Schmelzp. 110°). Dargestellt werden: das K-Salz, gelbliche Schuppen, die die Nitrolsäurereaktion geben; das Na-Salz, ein weißes Pulver; das Ca-Salz, das Ba-Salz und das Sr-Salz sind ähnlich untereinander, weiße Niederschläge, die in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind; das Cu-Salz, ein brauner, in Äther und Benzol löslicher Niederschlag, und das Fe-Salz. HCl + Sn reduzieren das m-Xylylnitromethan zum entsprechenden *m-Xylylamin*, Siedep. 205 bis 205,5°; $d_0^0 = 0{,}9809$; $d_0^{20} = 0{,}9654$. Das salzsaure Salz kristallisiert in kleinen Kristallen, die bei 181 bis 191° unter Zersetzung schmelzen; das schwefelsaure Salz bildet große Tafeln vom Schmelzp. 250°; das in Alkohol und Äther unlösliche Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei 198°; das Chloraurat bildet Blättchen, die bei 85° schmelzen, nach Vertreibung des Kristallwassers schmilzt es bei 142 bis 145°. *p-Tolylnitromethan*. Die Alkalilösung gibt die Nitrolsäurereaktion. Bei der Zersetzung bildet sich p-Toluylsäure. Beim Abkühlen auf 0° kristallisiert es in farblosen Schüppchen, die bei 11,8 bis 12,2° schmelzen. Bei $b = 35$ mm siedet es unter Zersetzung bei 150 bis 151°. $d_0^0 = 1{,}1398$; $d_0^{20} = 1{,}1234$; $n_D^{20} = 1{,}531\,16$. Die Metallsalze sind

denjenigen der m-Verbindung ähnlich. HCl + Sn reduzieren es zu *p-Xylylamin*, Siedep. 204°; erstarrt zu Kristallen vom Schmelzp. 12,6 bis 13,2°. $d_0^{20} = 0{,}9520$; $n_D^{20} = 1{,}536\,39$. Es zieht CO_2 aus der Luft an. Das salzsaure Salz bildet lange Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 209°, die in Wasser schwer löslich sind; das schwefelsaure Salz bildet sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 130°; das pikrinsaure Salz bildet kleine Kristalle vom Schmelzp. 199°; das Chloraurat bildet lange, gelbe Nadeln oder große, gezahnte Tafeln vom Schmelzp. 169 bis 171°; das Chloroplatinat gelbe Blättchen, die bei 210° sich schwärzen. *m_1-m-Xylylnitromethan*, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & (1) \\ CH_3 & (3), \\ CH_2NO_2 & (5) \end{cases}$ bildet große Tafeln des triklinen Systems [1]) vom Schmelzp. 46 bis 47°. Bei $b = 25$ mm destilliert es unter Zersetzung bei 120 bis 170°. Als Zersetzungsprodukte treten auf Mesitylensäure und Mesitylenaldehyd. In alkalischer Lösung gibt es die Nitrolsäurereaktion. Mit Mineralsalzen gibt letztere die gewöhnlichen Reaktionen. Mit Brom entsteht Mono- und Dibromid. HCl + Sn reduzieren es zu *1'-Amino-1,3,5-trimethylphen*, Siedep. 220 bis 221°. $d_0^0 = 0{,}9631$; $d_0^{20,5} = 0{,}9500$; $n_D^{20,5} = 1{,}530\,46$. CO_2 wird aus der Luft begierig angezogen. Das salzsaure Salz kristallisiert aus Wasser in flachen Prismen vom Schmelzp. 245 bis 246°. Das salpetersaure Salz bildet gleichfalls Prismen vom Schmelzp. 180°, das Chloroplatinat hellorange gefärbte Blättchen, die unter Zersetzung bei 200° schmelzen. Bei weiterer Nitrierung des m_1-m-Xylylnitromethans mit einer HNO_3 vom spez. Gew. 1,48 bei — 10° entsteht *o-Nitro-m_1-m-Xylylnitromethan*, $C_6H_2CH_2^1NO_2 . NO_2^2 . CH_3^3 . CH_3^5$. Es kristallisiert in gut ausgebildeten Kristallen des rhombischen Systems, die von E. Fedorow gemessen wurden. Schmelzp. 85,6 bis 86°. Es bildet mit Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien Salze, die orangerot gefärbt sind. CO_2 scheidet die Dinitroverbindung aus, während schwache H_2SO_4 die Isodinitroverbindung liefert. $KMnO_4$ oxydiert es zu *o-Nitromesitylensäure*, die aus heißem Wasser in langen Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 212° auskristallisiert. Das Ca- und Ba-Salz ($+ 4H_2O$) sind in Wasser leicht löslich. Das Verhalten der Dinitroverbindung zu reduzierenden Substanzen wird noch untersucht. Nitriert man das Mononitromesitylen oder die oben besprochene Dinitroverbindung mit HNO_3 vom spez. Gew. 1,51 ohne Kühlung, so entsteht ein Gemisch von kristallinischen Körpern, die zwischen 53 und 118° schmelzen und aus denen sich die *Trinitroverbindung*

[1]) Die Kristalle sind von E. Fedorow gemessen worden.

vom Schmelzp. 217,5 bis 218,5° leicht isolieren läßt. Sie enthält zwei Nitrogruppen im Kern, kristallisiert im rhombischen System, ist in heißem Wasser wenig löslich, in kaltem Alkohol schwer löslich, reagiert leicht mit Ätzalkalien, schwer mit kohlensauren. Sowohl CO_2 als auch H_2SO_4 liefern das Ausgangsmaterial und nicht die Isoverbindung. Zum Schluß führt Verfasser noch die Verbrennungswärmen für zwei Paar isomere Nitromesitylene an:

	Schmelzpunkt	Verbrennungswärme eines Moleküls
1. $C_6H_2(CH_3)_3.NO_2$	44°	1216600 cal.
2. $C_6H_3(CH_3)_2.CH_2NO_2$	46 bis 47°	1206332 „
3. $C_6H(CH_3)_3(NO_2)_2$	86 „ 87°	1186710 „
4. $C_6H_2(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)^4CH_2^5NO_2$	85,5 „ 86°	1165857 „

Lj.

A. Hantzsch und Hermann Kissel. Über Derivate von Nitrosäuren und die Reaktionen der Nitrokörper[1]. — Die Salzbildung der primären und sekundären Nitrokörper, also ihre Umwandlung in Isonitrokörper, verläuft höchstwahrscheinlich unter Vermittelung eines primär entstehenden Additionsproduktes mit Natronhydrat bezw. Alkoholat und nachheriger Abspaltung von Wasser bezw. Alkohol: $RCH_2NO_2 \rightarrow RCH_2NO(ONa)(OH) \rightarrow RCH=NO(ONa)$. Eine Stütze für diese Annahme bietet die Salzbildung der tertiären Nitrokörper; ihr Additionsprodukt, das sich mangels eines Wasserstoffatoms nicht zu Isonitrosalz anhydrisieren kann, ist beständig und bildet zuweilen sogar die freie Säure: $RNO_2 \rightarrow RNO(ONa)OH \rightarrow RNO(OH)(OH)$. Solche Säuren heißen *Nitrosäuren* bezw. (wenn zur Addition Alkoholat verwendet war) *Nitroestersäuren*, $RNO(OH)(OC_2H_5)$. Sie bilden sich anscheinend nie bei Mononitrokörpern, dagegen bei einigen Dinitrokörpern, z. B. beim Dinitroäthan und p-Nitrobenzylnitramin und regelmäßig bei den symmetrischen Trinitrobenzolverbindungen. Bekannt waren bisher nur Salze dieser Säuren. Verfasser weisen jetzt auch die Existenz der *freien* Nitrosäuren und Nitroestersäuren nach. Letztere sind tief rot gefärbt, wie ihre Salze, und haben schwach sauren Charakter. Analog dem Natriumalkoholat bildet auch Cyankalium mit gewissen Nitrokörpern Additionsprodukte, welche bisweilen ebenfalls die freie Säure RNO(OH)CN liefern. — *Experimentelles.*

[1] Ber. 32, 3137—3148.

Am beständigsten ist die *Nitromethylestersäure des Trinitrotoluols*, $CH_3C_6H_2(NO_2)_2NO(OH)(OCH_3)$. Sie entsteht aus dem Kaliumsalz (durch Kaliummethylat und Trinitrotoluol bei 0° zu erhalten) und der berechneten Menge Salzsäure bei — 5°. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und kristallisiert aus Eisessig unverändert, ihre Lösung in Acetylchlorid liefert das Acetylderivat $CH_3C_6H_2(NO_2)_2NO.(O.COCH_3).OCH_3$, welches, ebenso wie die freie Säure, in der Hitze explodiert. Die Nitroestersäuren aus Trinitrobenzol und Trinitrobenzoësäure konnten nur in Lösung erhalten werden, und diejenige aus Trinitroxylol entfärbt bezw. zersetzt sich sogar in Lösung sofort. p-Nitrobenzylnitramin, $NO_2C_6H_4CH_2N_2O_2H$, bildet neben dem normalen, farblosen Mononatriumsalze mit Natriumalkoholat ein rotes Dinatriumsalz, $C_2H_5O.NaO.NO.C_6H_4CH_2N_2O_2Na$, welches sich an feuchter Luft zersetzt und leicht explodiert. Die freie Nitroestersäure verharzt sehr schnell. Die Bildung nitrosaurer Salze bei den Trinitrobenzolverbindungen in wässeriger Lösung ist mit Ausnahme der Trinitrobenzoësäure ganz unvollständig. Von letzterer wurden aus der Lösung ihres Natriumsalzes durch Fällung das Calciumsalz (hellrot), Baryum- (dunkelrot), Blei- (violett) und das Silbersalz (fast schwarz) erhalten. Das Baryumsalz wurde auch direkt aus Trinitrobenzoësäure und Barythydrat in fester Form gewonnen, $COO\,ba\,C_6H_2(NO_2)_2NO(O\,ba)_2$. Die Existenz der freien Nitrosäuren wurde, außer durch die rote Farbe ihrer Lösungen, durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen. *Trinitrobenzolcyankalium*, $C_6H_2(NO_2)_2NO(OK)CN$, entsteht aus den Komponenten in wässerig-alkoholischer Lösung bei — 5°. Durch Säuren erhält man daraus die aus Äther oder Benzol umkristallisierbare Trinitrobenzolcyanwasserstoffsäure; rote Nadeln vom Zersetzungsp. 175°. Durch vergleichende Versuche stellten Verfasser fest, daß die Reaktionen mit Brom, Jod, salpetriger Säure und Diazoniumchloriden nur den *Iso*nitroverbindungen zukommen, während sich die *echten* Nitroverbindungen indifferent verhalten. Wahrscheinlich sind auch die echten Ketonsäureester ebensowenig reaktionsfähig wie die echten Nitrokörper; die eigentlichen Träger der Reaktion sind bei jenen die isomeren Enolformen. *Kühn.*

Angelo Angeli und Francesco Angelico. Über einige aromatische Nitroderivate[1]). — Die Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper wird bedingt von der Natur der verschiedenen Substitutionsgruppen und von dem Charakter des aro-

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, II, 28—32.

durch Chlor in Dichlorazoxybenzol verwandelt. Außerdem bilden sich noch Harze und Farbstoffe. Bromwasserstoff wirkt auf Nitrosobenzol analog ein. Von den bei Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure auf Nitrosobenzol und -toluol erhaltenen Produkten wurden folgende analysiert: *p-p-Dichlorazoxybenzol*, $N_2O.(C_6H_4Cl)_2$. Schmelzp. 154,5°, sowie gleich zusammengesetzte Verbindungen, die bei 146 bis 147°, 150,5 und 137,5 bis 138,5° schmelzen. *Dichlor- und Dibromanilin*, $C_6H_5Cl_2(Br_2)_2N$. Schmelzp. 62,5 bis 63,5 bezw. 80°. *Tribromanilin*, Schmelzp. 119°. *p-Bromanilin*, C_6H_6BrN. Schmelzp. 63°. *p-p-Dibromazoxybenzol*, Schmelzp. 168,5 bis 169,5°. *p-Bromphenylhydroxylamin*, C_6H_6BrNO. *Phenylazohydroxy-p-bromtoluid*, $C_{12}H_{10}BrN_3O$. Schmelzp. 130°. *Chlorazoxytoluol*, $C_{14}H_{13}ClN_2O$. Schmelzp. 103 bis 104°. *Chlorbenztoluidid*, $C_{14}H_{12}NOCl$. Schmelzp. 137,5 bis 138,5°. *Parabenztoluid*, $C_{14}H_{13}NO$. Schmelzp. 158°. *Bromacettoluid*, $C_9H_{10}BrNO$. Schmelzp. 116,5 bis 117,5°. *Dibromacettoluid*, $C_8H_9Br_2NO$. Schmelzp. 198 bis 199°. *Dibrom-* und *Dichlortoluidin*, $C_7H_7Br_2(Cl_2)N$. Schmelzp. 73,5 bis 74,5 bezw. 91 bis 92°. *o-Chlor-p-tolylhydroxylamin*, C_7H_8ClNO. Schmelzp. 74,5°. *Dichlorazoxytoluol*, $C_{14}H_{12}N_2OCl_2$. Schmelzp. 119 bis 120°. *L. H.*

Th. Zincke und Ph. Schwarz. Über o-Dinitrosoverbindungen der Benzolreihe[1]). — o-Amidodiazoimide liefern beim Erhitzen Stickstoff und o-Diimide. Die Darstellung der o-Amidodiazoimide aus den Nitrodiazoimiden gelingt nicht. Dagegen geben die Nitrodiazoimide leicht unter Stickstoffentwickelung o-Dinitrosoverbindungen, die näher untersucht wurden. — *Experimentelles. o-Nitrodiazobenzolimid*, $C_6H_4(N_3)NO_2$, gibt bei der Reduktion kein Amidodiazobenzolimid, beim Erhitzen auf 90° entsteht *o-Dinitrosobenzol*, $C_6H_4(NO)_2$, Blätter vom Schmelzp. 72°; oxydiert o-Phenylendiamin zu *o-Diamidophenazin* und wird selbst reduziert zum Dioxim. *o-Benzoldioxim*, $C_6H_4(NOH)_2$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 142°, gibt mit o-Phenylendiamin Diamidophenazin. *Phenylenfurazan*, $C_6H_4<^{N}_{N}>O$, aus dem Dioxim und Natronlauge. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 55°. *1,3,4-Nitrodiazotoluolimid*, $C_6H_3.CH_3.NO_2.N_3$, Nadeln vom Schmelzp. 35°. *1,3,4-Dinitrosotoluol*, $C_6H_3.CH_3.(NO)_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 96 bis 97°. *1,3,4-Toluoldioxim*, $C_6H_3(CH_3)(NOH)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 127 bis 128°. *1,3,4-Toluolfurazan*, $C_6H_3CH_3<^{N}_{N}>O$, weiße Nadeln vom

[1]) Ann. Chem. 307, 28—49.

Schmelzp. 37°. *1, 2, 3 - Nitrodiazotoluolimid*, $C_6H_3 . CH_3 . N_3 . NO_2$, Nadeln vom Schmelzp. 50°. *1, 2, 3 - Dinitrosotoluol*, Blätter vom Schmelzp. 60°. *1, 2, 3 - Toluoldioxim*, $C_6H_3 . CH_3 . (NOH)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 140°. *1, 2, 3-Toluylfurazan*, Nadeln vom Schmelzp. 44°. *1, 3, 5 - Nitrodiazo - m - xylolimid*, $C_6H_2(CH_3)_2 . N_3 . NO_2$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 66°. *1, 3, 4, 5 - Dinitroso - m - xylol*, Blättchen vom Schmelzp. 108°. *1, 3, 4, 5-m-Xyloldioxim*, Nadeln vom Schmelzp. 142°. *1, 3, 4, 5-m-Xylylenfurazan*, $C_6H_2(CH_3)_2 \negthickspace < \negthickspace {N \atop N} \negthickspace > \negthickspace O$, Nadeln vom Schmelzp. 60°. *L. H.*

P. Drost. Über Nitroderivate des o-Dinitrosobenzols [1]). — o-Dinitrosobenzol läßt sich leicht nitrieren und liefert ein Mono- und ein Dinitroderivat. Von diesen verschieden sind die isomeren Verbindungen, welche aus gewöhnlichem Dinitroanilin dargestellt werden können. — *Experimentelles*. *o-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3 . NO_2 . (NO)_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 143°. *m-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Kalium-*, *Natrium-*, *Silber-* und *Ammoniumsalz* wurden dargestellt. *Naphtalinadditionsprodukt*, $C_6H_2N_4O_6C_{10}H_8$, rote Nadeln vom Schmelzp. 172°. *Anilid*, rotes Pulver. *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind löslich in Wasser. *Anilinverbindung des Anilids*, rotbraunes Pulver. Bei der Reduktion der Dinitrosoverbindung entsteht *1, 2, 3, 5 - Tetraamidobenzol*. *1, 2, 4-Dinitrodiazobenzolimid*, $C_6H_3 . N_3 . (NO_2)_2$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 69°. *p-Nitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_3 . (NO)_2 . NO_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 72°, entsteht beim Erhitzen der vorigen Verbindung. Mit Salpetersäure entsteht *o-Dinitro-o-dinitrosobenzol*, $C_6H_2(NO)_2 . NO_2$, gelbe Kristalle, Schmelzp. 172°. *Dianilid*, $C_{18}H_{12}N_6O_6$, dunkelrote Nadeln, Schmelzp. 168°. Das Reduktionsprodukt ist *1, 2, 4, 5-Tetraamidobenzol*. *o-Nitrophenylenfurazan*, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 98°, erhält man beim Nitrieren von Phenylenfurazon. Bei der Reduktion entsteht Triamidobenzol. *L. H.*

M. Konowalow. Die nitrierende Wirkung der Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe. VII. Die Nitrierung der Methylbenzole und die Produkte dieser Nitrierung [2]). — Bei der Nitrierung des Toluols erhält Verfasser die günstigsten Resultate (etwa 43 Proz.) mit einer HNO_3 vom spez. Gew. 1,12 und einer Einwirkungsdauer von zwei Tagen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren. m-Xylol, p-Xylol und Mesitylen können ebensogut auch in offenen Gefäßen bei Siedetemperatur nitriert werden, und zwar geht die Reaktion beim Mesitylen am schnellsten, beim m-Xylol am langsamsten vor sich.

---

[1]) Ann. Chem. 307, 49—69. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 254—273.

(Oxäthyl) ersetzt wird, als im o-Dinitrobenzol. — Menschutkin[1]) hat für Biderivate des Benzols zwei Typen der Geschwindigkeitsverteilung im Benzolkern aufgestellt. Die Verfasser halten einen Typus III für nicht ausgeschlossen. Dieser Typus kommt in Betracht bei der Reaktion zwischen den drei Dinitrobenzolen und den beiden Natriumalkoholaten, sowie auch bei der Einwirkung der drei Nitrophenole in wässeriger Lösung auf Baryumcarbonat. — In einer Fußnote erklärt Lobry de Bruyn, daß sich aus seinen Untersuchungen nichts weiter als die Gültigkeit der Hexagonformel für das Benzol mit eventuell dreiwertigem Kohlenstoff ergibt. *L. H.*

Alfons Steger. Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxalkyl[2]). — Verfasser hat quantitativ den Verlauf der Umsetzung von o- bezw. p-Dinitrobenzol mit Natriummethylat bezw. -äthylat in methyl- und äthylalkoholischer Lösung bei den Temperaturen 25, 35 und 45° verfolgt. I. *Material und Arbeitsmethode.* Material: 99,9 proz. Methylalkohol, o-Dinitrobenzol vom Schmelzp. 116°, p-Dinitrobenzol vom Schmelzp. 171°. Die Natriumalkoholatlösung ist fast normal, der Titer wird mit Essigsäure bestimmt. Methode: 3 g Dinitrobenzol werden in 300 ccm Alkohol gelöst, mit 25 ccm titrierter Alkoholatlösung versetzt, auf 400 ccm aufgefüllt und je 50 ccm in sieben 100 ccm-Kölbchen in den Ostwaldschen Thermostaten gestellt und nach bestimmten Zeitintervallen mit Essigsäure und Phenolphtaleïn titriert. Die Berechnung der Resultate geschah nach der Formel: $-dc/ct = kc^2$, bezw. nach der daraus abgeleiteten $K = \frac{100\,(T_1 - T_t)}{t\,T_1 \cdot T_t\,\theta}$, wobei T_1 = Titer nach der ersten Titrierung, T_t = Titer nach der Zeit t und θ Titer der Säure ist. II. *Die Geschwindigkeit der Substitution bei 25, 35 und 45°.* Die gefundenen Werte finden sich in folgender Tabelle:

	Natriumäthylat		Natriummethylat	
	ortho	para	ortho	para
25° . . .	0,0260	0,211	0,0170	0,0442
35° . . .	0,0786	0,707	0,0484	0,0143
45° . . .	0,233	2,21	0,139	0,474

Aus diesen Zahlen ergibt sich: I. p-Dinitrobenzol reagiert schneller als sein Isomeres. II. Natriumäthylat substituiert sich leichter als -methylat. III. Die Umsetzungsgeschwindigkeit nimmt mit

[1]) Ber. 30, 2966. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 13—40.

steigender Temperatur schneller zu bei der p-Verbindung, als bei der o-Verbindung. IV. Der Temperaturkoëffizient dieser Reaktion beträgt etwa 2, er ist etwas höher für die p-Verbindung, als für die o-Verbindung. — III. *Einfluß der Konzentration.* Durch Verdünnung wird die Umsetzungsgeschwindigkeit bei der Reaktion zwischen o-Dinitrobenzol und einem Alkoholat nicht beschleunigt. — IV. *Einfluß der Gegenwart eines Natriumsalzes.* Die Umwandlungskonstanten des o-Dinitrobenzols mit den beiden Alkoholaten blieben, auch nach Hinzufügung von Natriumacetat bezw. -nitrit, die gleichen wie vorher. — Verfasser erwähnt noch, daß von zwei ganz analogen Reaktionen, der Ersetzung eines Halogens bezw. einer Nitrogruppe durch Oxalkyl, die eine von dem Grade der elektrolytischen Dissociation des Alkoholates abhängt, die andere aber nicht. *L. H.*

C. A. Lobry de Bruyn und Alfons Steger. Einfluß von Wasser auf die Umwandlungsgeschwindigkeiten von o-Dinitrobenzol durch Natriummethylat und -äthylat [1]. — Bei der Einwirkung von Wasser auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Dinitrobenzole mit Alkoholaten konnten die Versuche mit o-Dinitrobenzol bis an die Grenze seiner Löslichkeit, bis zu einem 50 proz. Alkohol fortgeführt werden. Bei dieser Reaktion bleiben die Koëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeiten konstant, während man doch das gleichzeitige unkontrollierbare Auftreten mehrerer Reaktionen infolge der Zersetzung des Natriumalkylats durch Wasser hätte erwarten sollen. Bei der Ausführung der Versuche wurde neben der Titrierung der Basenmenge mittels Essigsäure noch das gebildete Nitrophenolat colorimetrisch ermittelt. Die gefundenen Werte finden sich in folgender Tabelle (Temperatur = 25°):

	Äthylalkohol		Methylalkohol
100 Proz.	0,0260	100 Proz.	0,0169
98 „	0,0240	98 „	0,0172
96 „	0,0225	90 „	0,0182
94 „	0,0211	80 „	0,0197
92 „	0,0198	70 „	0,0209
90 „	0,0189	60 „	0,0225
80 „	0,0153	50 „	0,0249
70 „	0,0124		
60 „	0,0112		
50 „	0,0104		

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 41—71.

Wasserzusatz vermindert also die Reaktionsgeschwindigkeit bei Natriumäthylat und erhöht sie bei -methylat. Die gebildeten Mengen Nitrophenolat sind gering, ihr Verhältnis zu Nitrophenol bleibt während der Dauer eines Versuches konstant. In wässeriger, äthylalkoholischer, 50 proz. Mischung findet sich auf etwa 20 Mol. Natriumäthylat 1 Mol. Natriumhydroxyd. Die bekannte Reaktion, Nachweis geringster Mengen Alkohol in Wasser mittels Alkali und Benzoylchlorid, deuten sie so, daß das ziemlich starke Alkali, das bei dieser Reaktion benutzt wird, Alkoholat (bezw. Oxäthylionen) bildet, und dieses mit dem Benzoylchlorid reagiert. *L. H.*

W. R. Hodgkinson und Hope. Die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und m-Dinitrobenzol [1]). — Lobry de Bruyn erhielt aus m-Dinitrobenzol und Cyankalium in alkoholischer Lösung Oxyäthylnitrobenzonitril (1:2:6). Bei Wiederholung dieses Versuches erhielten die Verfasser ein *Nitrocyanid*, $C_6H_5NO_2CN$. Braune Nadeln, die bei 260° verpuffen. Methyl- und Propylalkohol als Lösungsmittel geben dieselbe Reaktion. In Aceton und Paraldehyd tritt kaum eine Reaktion ein. Ätzkali oder Salzsäure scheinen die Verbindung nicht zu verseifen. *L. H.*

O. Kym. Über die Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf Kaliumbenzoat und auf Acetamid [2]). — Die Reagenzien wirken erst beim Zusammenschmelzen aufeinander ein. Aus Kaliumbenzoat und Dinitrochlorbenzol erhält man nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf 180° *Benzoësäure-2,4-dinitrophenylester*, $C_6H_5.CO.O.C_6H_3(NO_2)_2$, derbe Prismen und Tafeln vom Schmelzp. 132°. — Aus Acetamid entsteht nach 10 stündiger Einwirkung bei 200 bis 210° *2,4-Dinitranilin*, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, und beim Zufügen von Natriumacetat *2,4-Dinitrophenol*, $C_6H_3(NO_2)_2.OH$. *L. H.*

D. F. Calhane und P. M. Wheeler. Über die Konstitution des α-Dibromdinitrobenzols [p-Dibrom-o-dinitrobenzol] [3]). — Bei der Behandlung von p-Dibrombenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und starker Schwefelsäure entsteht ein Produkt, das aus mehreren isomeren Dibromdinitrobenzolen besteht. α- und β-*Dibromdinitrobenzol* haben die Schmelzpp. 159° und 99 bis 100°. In der α-Verbindung befindet sich die Nitrogruppe in o-Stellung: $Br^1.NO_2^2.NO_2^3.Br^4$. Durch Reduktion mit Zink und Eisessig entsteht *p-Dibrom-o-phenylendiamin*,

---

[1]) Chem. News 80, 211. — [2]) Ber. 32, 3539—3540. — [3]) Amer. Chem. J. 22, 449—458.

$C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 94 bis 95°. *Chlorhydrat* bildet weiße Nadeln. *p-Dibrom-o-phenylendiacetamid*, $C_6H_2Br_2(NH.CO.CH_3)_2$. Weiße Kristalle vom Schmelzp. 265 bis 269°. *p-Dibromphenantrophenazin*, $C_{20}H_{10}Br_2N_2$, entsteht aus α-Dibromphenylendiamin und Phenanthrenchinon in Eisessig. Gelbe Nadeln, welche bei 297° schmelzen. *p-Dibromdiphenylchinoxalin*, $C_{20}H_{12}Br_2N_2$, entsteht aus dem Diamin und Benzil beim Erhitzen. Weiße Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 215 bis 216°. *L. H.*

C. Loring Jackson und Waldemar Koch. Über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Tribromdinitrobenzol[1]. — *Dinitroresorcindiäthylester*, Schmelzp. 133°, entsteht aus Natriumäthylat und Tribromdinitrobenzol. Bei der Verseifung entsteht *Dinitroresorcin*, Schmelzp. 212,5°; Konstitution: $(OH)_2^{1\cdot 5}(NO_2)_2^{2\cdot 4}$; läßt sich in Diimidoresorcin und dann in Dioxychinon umwandeln. Letzteres gibt mit Salpetersäure p-Dinitrodioxychinon. *Sym. Tribromdinitrobenzol*, Schmelzp. 192°, wurde erhalten durch Einblasen eines mit Brom gesättigten Luftstromes in eine Lösung von Anilin in Salzsäure. Das resultierende Tribromanilin wurde mit Schwefelsäure und Natriumnitrit in Tribrombenzol umgewandelt und dieses dann nitriert. Konstitution: $Br_3^{1\cdot 3\cdot 5}(NO_2)_2^{2\cdot 4}$. 40 g der Verbindung löst man in 80 ccm Benzol, gibt eine Lösung von 6,8 g Natrium in 180 ccm Alkohol hinzu und erhitzt 10 Minuten lang auf 70°. Wäscht man den Verdunstungsrückstand mit Wasser, so erhält man Dinitroresorcindiäthyläther, der durch Auskochen mit Ligroin gereinigt wird. Aus dem Ligroin gewinnt man *Bromdinitroresorcindiäthyläther*, $C_6H_1Br(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 92°. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat entsteht *Dinitrophloroglucintriäthyläther*. Es entsteht ferner noch etwas Bromdinitroresorcindiäthyläther vom Schmelzp. 184° und eine nicht aufgeklärte Verbindung vom Schmelzp. 112°. Läßt man die gleiche Mischung fünf Tage in der Kälte stehen, so bildet sich hauptsächlich Bromdinitroresorcindiäthyläther und *Dinitrophloroglucintriäthyläther*. Die wässerige Lösung enthält *Dinitroresorcinmonoäther*, $C_6H_2(OH)(OC_2H_5)(NO_2)_2$, vom Schmelzp. 77°. Das *Baryumsalz* bildet gelbe Kristalle. Die Lösung enthält auch noch etwas Tribromnitrophenol, Schmelzp. 89 bis 90°. *L. H.*

A. van Raalte. Über das Phenyl- und p-Chlorphenylnitromethan[2]. — Den normalen aliphatischen Nitrokörpern

[1]) Amer. Chem. J. 21, 510—528. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 378—407.

R–CH_2NO_2 kommt die ihnen von ihrem Entdecker Victor Meyer zugeschriebene Konstitution, den Isonitrokörpern und ihren Natriumderivaten dagegen die Gruppe NOH bezw. NONa zu. — I. *Bereitung des Phenylnitromethans.* Verfasser bevorzugt die Methode von Hantzsch und Schultze. Er erhält 16 Proz. Ausbeute. II. *Bereitung des p-Chlorphenylnitromethans*, $C_6H_4ClCH_2.NO_2$. In siedendes p-Chlortoluol, erhalten aus p-Toluidin über seine Diazoverbindung, wurde möglichst im Sonnenlicht ein Chlorstrom eingeleitet, bis die Flüssigkeit bei 215° siedete. Das so erhaltene *p-Chlorbenzylchlorid*, $Cl.C_6H_4.CH_2Cl$, schmilzt bei 29° und siedet bei 214°. Beim Erhitzen mit Jodkalium in Alkohol entsteht *p-Chlorbenzyljodid*, farblose Nadeln vom Schmelzp. 64°. Mit Silbernitrit erhält man daraus ein öliges Reaktionsprodukt, das mit Natriummethylat in Methylalkohol in das Natriumsalz übergeführt wurde. — III. *Einwirkung von Acetylchlorid auf das Phenylnitromethan.* 6 g Natriumphenylnitromethan in 50 ccm Benzol wurden zusammengebracht mit 3 g Acetylchlorid. Aus den filtrierten Flüssigkeiten schieden sich kleine Nadeln von *Acetylphenylnitromethan* vom Schmelzp. 125 bis 126° ab, die sich als identisch erwiesen mit der vom Verfasser aus dem Barytsalz der Benzhydroxamsäure mittels Acetylchlorid erhaltenen *Acetylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5O.NOH.COCH_3$. — IV. *Einwirkung von p-Chlorbenzoylchlorid auf das Phenylnitromethan und von Benzoylchlorid auf das p-Chlorphenylnitromethan.* Verfasser ließ p-Chlorbenzoylchlorid auf Natriumphenylnitromethan und Benzoylchlorid auf Natrium-p-chlorphenylnitromethan einwirken. Dabei wurden zwei verschiedene Benzhydroxamsäuren erhalten. p-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure wurde hergestellt wie folgt: p-Chlortoluol wurde mit Permanganat zur *p-Chlorbenzoësäure*, feine Nadeln vom Schmelzp. 237°, oxydiert, diese Säure mit PCl_5 in *p-Chlorbenzoylchlorid*, Kristalle vom Schmelzp. 15° übergeführt. Dieses Chlorid wurde dann mit dem Barytsalz der Benzhydroxamsäure in Benzol erhitzt, worauf sich beim Erkalten *p-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5.CO.NOH.CO.C_6H_4Cl$, als farblose Masse vom Schmelzp. 137° abschied. Beim Erhitzen von Chlorbenzoylchlorid mit Natriumphenylnitromethan in Benzol entstand ein kristallisiertes Produkt, anscheinend aus p-Chlorbenzoyl- und p-Dichlordibenzoylbenzhydroxamsäure und p-Chlorbenzoësäure bestehend. Dasselbe ließ sich nicht rein gewinnen. *Benzoyl-p-chlorbenzhydroxamsäure* wurde in folgender Weise bereitet: Zu einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat wurde Chlorbenzoylchlorid hinzugegeben. Das Reaktionsprodukt war *p-Chlor-*

benzhydroxamsäure, Platten vom Schmelzp. 168°. Der in Soda unlösliche Körper war *p-Dichlordibenzhydroxamsäure*, Schmelzp. 165°. Behandlung von *p-Chlorbenzoësäureäthylester*, Siedep. 238°, mit Natriumalkoholat und Hydroxylaminchlorhydrat ergab das Natriumsalz der Benzhydroxamsäure. *Benzoyl-p-chlorbenzhydroxamsäure*, $Cl.C_6H_4.CO.NOH.CO.C_6H_5$, Kristalle vom Schmelzp. 158°, aus p-Chlorbenzhydroxamsäure und Benzoylchlorid. V. *Über die beiden Modifikationen des p-Chlorphenylnitromethans. Normales p-Chlorphenylnitromethan*, Schmelzp. 33 bis 34°, entsteht aus seiner Natriumverbindung mit Kohlendioxyd. Die *Isoverbindung*, Schmelzp. 64°, entsteht aus *Natrium-p-chlorphenylnitromethan* mit Salzsäure. Sie geht, über Natronkalk aufbewahrt, langsam in die normale Form über. Diese ist weniger stabil als die Isoform und färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Beide liefern ein kristallisiertes Ammoniumsalz vom Schmelzp. 118 bis 119°. *L. H.*

A. Rohde. Über die elektrolytische Reduktion des m-Nitrotoluols [1]. — Es wurden erhalten: *m-Azotoluol*, $C_{14}H_{14}N_2$, Schmelzp. 54°, *m-Hydrazotoluol* und *m-Dimethylbenzidin*. Die Reduktion erfolgte analog den Vorschriften von Elbs, Kopp und Illig [2]. *L. H.*

Julius Schmidt. Notiz über die Einwirkung von Natrium auf p-Nitrotoluol [3]. — Läßt man äquivalente Mengen aufeinander einwirken, so entstehen *p-Azoxytoluol*, $CH_3.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.CH_3$, und eine schwarzbraune, in Äther unlösliche, an der Luft selbstentzündliche Natriumverbindung. Diese ergibt bei der Zersetzung mit Salzsäure einen roten, amorphen Körper, wahrscheinlich *Azoxydihydrostilben*, $C_6H_4<{CH_2-CH_2 \atop N \text{———} N}>C_6H_4$ (die beiden N über O verbunden). Nimmt man 2 Äq. Natrium und 1 Äq. p-Nitrotoluol, so erhält man neben der obigen Natriumverbindung p-Azoxytoluol und *p-Azotoluol*, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.CH_3$, rote Nadeln vom Schmelzp. 143°. *L. H.*

Johannes Thiele. Kondensation des Nitromethans mit aromatischen Aldehyden [4]. Die Kondensation tritt sehr leicht ein bei Gegenwart von alkoholischem Kali. Es scheinen allgemein zuerst Kalisalze von Additionsprodukten zu entstehen, die beim Ansäuern leicht in Styrolderivate übergehen. — *ω-Nitrostyrol*, $C_8H_7NO_2$. Benzaldehyd wird mit wenig Alkohol und Nitromethan unter Zugabe von methylalkoholischem Kali gemischt. Gelbe Prismen vom

[1] Zeitschr. Elektrochem. 5, 322—324. — [2] Daselbst, S. 114; vergl. JB. f. 1898, S. 1583 f. — [3] Ber. 32, 2919—2920. — [4] Daselbst, S. 1293—1295.

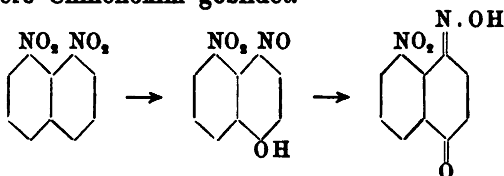
Schmelzp. 58°. *m-ω-Dinitrostyrol*, $C_8H_6N_2O_4$. Es wird zur Darstellung m-Nitrobenzaldehyd verwendet. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 125°. *o-Nitrophenylnitroäthanol. Kaliumsalz*, $C_8H_7N_2O_5K$, wird als gelbes Pulver erhalten unter Anwendung von o-Nitrobenzaldehyd. Orange Blättchen, welche bei Wasserverlust gelb werden. Beim Ansäuern fällt der Alkohol als gelbliches Öl, das durch Eisenvitriol und Natronlauge schnell in einen blauen Farbstoff verwandelt wird. (Indigo?) *Acetat*, $C_{10}H_{10}N_2O_6$. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 109°. Durch Verseifen mit Alkalien entsteht ein fester Körper (vielleicht der Alkohol). *ω-p-Dinitrostyrol* $C_8H_6N_2O_4$. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 199°. *p-Phenylen-bis-nitroäthylen*, $C_{10}H_8N_2O_4$. 3 g Terephtalaldehyd und 3 g Nitromethan in 50 ccm absolutem Alkohol werden mit methylalkoholischem Kali versetzt. Orangefarbene Kristalle vom Schmelzp. 230°. *p-Phenylen-bis-nitroäthanol*, $C_{10}H_{12}N_2O_6$. Gelbes Kristallpulver vom Schmelzp. 163 bis 168°. *L. H.*

E. Nägeli. Nitrierung bei höherer Temperatur[1]). — Um zu ermitteln, ob durch Einwirkung von Salpetersäure im naszierenden Zustande bei höherer Temperatur β-Nitronaphtalin zu erhalten wäre, wurde Naphtalin, Kaliumdisulfat und Kaliumsalpeter auf 150 bis 160° erhitzt. Es wurde jedoch nur *α-Nitronaphtalin* erhalten. Bei Verwendung von theoretischen Mengen fängt das Gemisch Feuer, manchmal unter Explosion, es muß deswegen stets mit einem Überschuß von Naphtalin gearbeitet werden. Bei Anwendung von saurem, schwefelsaurem Natrium kann bei 250 bis 260° operiert werden. Es wurde jedoch, ebenso wie bei der Erhitzung im Rohr auf 350 bis 360°, stets nur α-Nitronaphtalin erhalten. Erhitzt man Anilin mit einem Gemenge von saurem, schwefelsaurem und salpetersaurem Kalium, so entstehen Nitroprodukte des Anilins und gleichzeitig reichlichen Mengen eines blauen Farbstoffs. — Benzoësäure gibt beim analogen Nitrieren im wesentlichen das m-Nitroprodukt. *L. H.*

C. Graebe. Über die Umlagerung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole[2]). — Nach Friedländer[3]) bildet sich aus 1-Nitronaphtyl-3,8-disulfosäure beim Kochen mit Natronlauge die 1-Nitroso-4-naphtol-3,8-disulfosäure. Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin[4]) findet eine ähnliche Umlagerung statt. — Aus dem

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 786—787. — [2]) Ber. 32, 2876—2880. — [3]) Ber. 28, 1535; vergl. JB. f. 1895, S. 1553. — [4]) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. Nr. 90414 und 91391.

1,8-Dinitronaphtalin hat sich *1-Nitroso-8-nitro-4-naphtol* bezw. das tautomere Chinonoxim gebildet.



Es bildet sich nämlich bei der Oxydation mit Permanganat *3-Nitrophtalsäure*, verdünnte Salpetersäure erzeugt *Naphtopikrinsäure*, $(NO_2)_3 . C_{10}H_4(OH)$. Bei der Einwirkung von Ammoniumhydrosulfid auf das Nitronitrosonaphtol entsteht ein Diaminonaphtol, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure *8-Amino-1,4-dioxynaphtalin*, $NH_2 . C_{10}H_5(OH)_2$. — *Chlorhydrat*, $C_{10}H_9NO_2 . HCl$, glänzende Nadeln, deren Lösung mit Eisenchlorid einen rotschwarzen Niederschlag gibt. *Acetylverbindung*, $(CH_3 . CO . HN)C_{10}H_5(O . COCH_3)_2$, Nadeln vom Schmelzp. 165°. Bei der Verseifung mit Kalilauge und Oxydation mit Dichromat entsteht *8-Acetamino-1,4-naphtochinon*, $(CH_3CO . NH) . C_{10}H_5(:O)_2$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 162°. — Das Umlagerungsprodukt aus dem 1,5-Dinitronaphtalin ist als *1-Nitroso-5-nitro-4-naphtol* (bezw. als tautomeres Chinonoxim) anzusehen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht *1,3,5-Trinitro-4-naphtol*, Schmelzp. 174 bis 175°, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure *1,5-Diamino-4-naphtol*, $(NH_2)_2 . C_{10}H_5(OH)$. *L. H.*

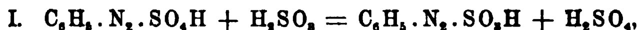
P. Friedländer. Über die Umlagerung von 1,8- und 1,5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosonaphtole [1]. — Verfasser ist wie Graebe (siehe vorstehendes Referat) der Ansicht, daß die bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure gebildeten Körper *8- bezw. 5-Nitro-1,4-nitrosonaphtole* sind. Bei der Darstellung wird die Ausbeute erhöht, wenn man die Reaktion nicht bis zur völligen Alkalilöslichkeit der Substanzen führt. Es bilden sich sonst Sulfosäuren, welche, mit Salpetersäure erwärmt, dieselben Trinitronaphtole liefern, wie die Nitrosonitronaphtole, sie sind daher als *8- bezw. 5-Nitro-1,4-nitrosonaphtol-2-sulfosäure*, $NO_2 . NO . C_{10}H_4 . OH . SO_3H$, aufzufassen. Beim Behandeln mit alkalischer Ferricyankaliumlösung geben die Nitrosonitronaphtole Dinitronaphtole, deren Kaliumsalze sich in glänzenden Blättchen abscheiden. — *4,5-Dinitro-α-naphtol*, $(NO_2)_2C_{10}H_5 . OH$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 230°. *4,8-Dinitro-α-naphtol* schmilzt bei 135°. Die beiden Ver-

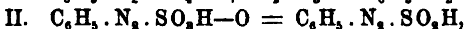
[1] Ber. 32, 3528—3532.

bindungen besitzen nur geringe Farbstärke, dagegen färben die beiden durch Nitrierung erhaltenen Trinitronaphtole in saurem Bade Wolle intensiv naphtolgelbartig. *1,5-Diaminonaphtol*, $(NH_2)_2 . C_{10}H_5 . OH$, entsteht bei der Reduktion der Nitronitrosoverbindung, färbt sich mit Eisenchlorid in der Kälte blau, beim Erwärmen rot unter Oxydation zu *8-Amino-α-naphtochinon*, $NH_2 . C_{10}H_5O_2$, Kristalle vom Schmelzp. etwa 180°. *1-Mononitronaphtalin*, in 4 bis 5 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit Salpeterschwefelsäure nitriert, gibt ausschließlich 1,5- und 1,8-Dinitronaphtalin. Die Angaben des D. R.-P. Nr. 96227 der Höchster Farbwerke [1]), wonach auch das 1,3-Isomere entsteht, beruhen auf Irrtum. Die beiden Verbindungen lassen sich durch Pyridin oder konzentrierte Schwefelsäure, worin die 1,5-Verbindung schwerer löslich ist, trennen. Beim Weiternitrieren der 1,8-Verbindung entsteht *1,3,8-Trinitronaphtalin*, $(NO_2)_3 . C_{10}H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 218°, welches sich in Bisulfit oder Ammoniumsulfit unverändert löst, beim Erwärmen jedoch zu einer Aminosulfosäure reduziert wird. *L. H.*

Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe.

Ludwig Gattermann. Über den Ersatz der Diazogruppe durch den Sulfinsäurerest [2]). — Die Diazoverbindung des o-Anisidins ist so beständig, daß sie beim Erhitzen im Rohr auf 100° noch unzersetzt ist. Um die Diazogruppe durch die OH-Gruppe zu ersetzen, wurde schweflige Säure in das Diazochlorid eingeleitet und Kupferpulver eingetragen. Durch Verschmelzen der erhaltenen Sulfosäure sollte dann das entsprechende Phenol erhalten werden. Es wurde jedoch nicht die gewünschte Sulfosäure, sondern die o-Sulfinsäure des Anisols erhalten. Die Reaktion gilt allgemein, sie verläuft in drei Phasen:


I. $C_6H_5 . N_2 . SO_4H + H_2SO_3 = C_6H_5 . N_2 . SO_3H + H_2SO_4$,


II. $C_6H_5 . N_2 . SO_3H{-}O = C_6H_5 . N_2 . SO_2H$,


III. $C_6H_5 . N_2 . SO_2H = C_6H_5 . SO_2H$.

Bei Reaktion II wirkt hauptsächlich Kupfer reduzierend. Die Ausführung der Reaktion gestaltet sich wie folgt: Man stellt eine schwefelsaure Diazolösung her, leitet unter Kühlung schweflige Säure im Überschuß ein und bringt dann allmählich Kupferpulver dazu, bis keine Stickstoffentwickelung mehr erfolgt. Es werden dann Niederschlag und Flüssigkeit ausgeäthert, die Lösung mit

---

[1]) JB. f. 1898, S. 1588. — [2]) Ber. 32, 1136—1159.

Soda geschüttelt und die alkalische Lösung dann mit Schwefelsäure versetzt, wodurch die Sulfinsäure zur Abscheidung kommt. In manchen Fällen, z. B. bei den Naphtylaminen, ist es zweckmäßiger, die Diazolösung in eine mit Kupferpulver versetzte, gesättigte Lösung von wässeriger, schwefliger Säure einfließen zu lassen. — Es werden Darstellungsvorschriften für folgende Säuren gegeben: *Benzolsulfinsäure*, *o-* und *p-Toluolsulfinsäure*, *m-Xylolsulfinsäure*, Nadeln vom Schmelzp. 77 bis 78°, *p-Xylolsulfinsäure*, Schmelzp. 84 bis 85°. — *Pseudocumolsulfinsäure*, Schmelzp. 107 bis 108°. *α-* (Schmelzp. 84 bis 85°) und *β-Naphtalinsulfinsäure* (Schmelzp. 105°). *p-Chlorbenzolsulfinsäure*, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 93 bis 94°. *p-Brombenzolsulfinsäure*, Schmelzp. 114 bis 115°. *o-Anisolsulfinsäure* gibt mit salpetriger Säure die *Verbindung* $C_{14}H_{15}NS_2O_7$, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184°. *o-Phenetolsulfinsäure*, Schmelzp. 91 bis 92°. *p-Anisolsulfinsäure*, $C_7H_8SO_3$, Schmelzp. 97 bis 98°. *p-Phenetolsulfinsäure*, Schmelzp. 104°. Mit salpetriger Säure entsteht die *Verbindung* $C_{16}H_{19}N_2S_2O_7$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 161°. *Methoxytoluolsulfinsäure*, $C_8H_{10}SO_3$, Schmelzp. 97°. *o-Benzoësulfinsäure*, $C_7H_6SO_4$, Schmelzp. 125°, geht nach dreistündigem Erhitzen mit Hydroxylamin auf 110° in *Saccharin* über. *m-Benzoësulfinsäure*, $C_7H_6SO_4$, Schmelzp. 197 bis 198°. *Naphtalin-1-sulfin-4-sulfosäure*, $C_{10}H_8S_2O_5$, kristallisiert in Form kleiner Nadeln. Das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_7NaS_2O_5$, bildet farblose Blättchen. *Naphtalin-1-sulfin-2-sulfosäure*. Das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_9NaS_2O_6$, bildet gelbe Kristalle. *Naphtalin-2-sulfin-4,8-disulfosäure*. Das Natriumsalz, $C_{10}H_8S_3Na_2O + H_2O$, bildet farblose Nadeln. — Durch Reduktion der Sulfinsäuren mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wurden folgende *Mercaptane* dargestellt: *m-* und *p-Xylylmercaptan*, $C_8H_{10}S$, Siedep. 207 bis 208°, bezw. 205 bis 206°. *o-* und *p-Methoxythiophenol*, C_7H_8SO, Siedep. 218 bis 219°, bezw. 227°. *o-* und *p-Äthoxythiophenol*, $C_8H_{10}SO$, Siedep. 226 bis 227 bezw. 238°. *Methoxythiokresol*, $C_8H_{10}SO$, Siedep. 244 bis 245°. *Thiosalicylsäure*, $C_7H_6SO_2$, gelbe Kristalle vom Schmelzp. 164 bis 165°. Der *Methyläther* siedet bei 252°. *Dithiosalicylsäure*, $C_{14}H_{10}S_2O_4$, Prismen vom Schmelzp. 289°. *m-m-Dicarbonsäure des Phenyldisulfids*, Schmelzp. 242°. *1-Thionaphtol-2-sulfosäure*. Das *Zinnsalz*, $C_{20}H_{12}S_4O_6Na_2Sn$, bildet gelbe Nadeln. *2-Thionaphtol-4,8-disulfosäure*. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6S_3Na_2O_6$, kristallisiert aus Wasser. *1-Thionaphtol-4-sulfosäure*. Das saure *Natriumsalz*, $C_{10}H_7S_2NaO_3$, bildet gelbe Nadeln. Das *Zinnsalz*, $C_{20}H_{12}S_4O_6Na_2Sn$, kristallisiert in gelben Blättern. — Durch Oxy-

dation der Sulfinsäuren mit alkalischer Permanganatlösung gelangt man zu *Sulfosäuren*, die zum Teil auf anderem Wege schwierig oder gar nicht zu gewinnen sind. Die Sulfochloride wurden aus dem Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid, die Amide, Anilide und Phenylhydrazide durch Erhitzen der Chloride mit Ammoniumcarbonat, Anilin oder Phenylhydrazin dargestellt. *o-Anisolsulfosäure*. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_7SKO_4$, bildet farblose Nadeln. Das *Amid*, $C_7H_9NSO_3$, schmilzt bei 169 bis 170°. Das *Anilid*, $C_{13}H_{13}NO_3$, schmilzt bei 161°. *o-Phenetolsulfosäure*. *Kaliumsalz*, $C_8H_9KSO_4$. *Chlorid*, $C_8H_9SClO_3$, schmilzt bei 65 bis 66°. *Amid*, $C_8H_{11}NSO_3$, schmilzt bei 163°. *Anilid*, $C_{14}H_{15}NO_3S$, schmilzt bei 158°. *Phenylhydrazid*, $C_{14}H_{16}N_2SO_3$, schmilzt bei 132 bis 133°. *p-Anisolsulfosäure*. *Kaliumsalz*, $C_7H_7SKO_4$. *Amid*, $C_7H_9NSO_3$, schmilzt bei 116°. *Anilid*, $C_{13}H_{13}NSO_3$, schmilzt bei 110 bis 111°. *p-Phenetolsulfosäure*. *Kaliumsalz*, $C_8H_9SKO_4$. *Methoxytoluolsulfosäure*. *Kaliumsalz*, $C_8H_9SKO_4$. *Chlorid*, $C_8H_9SClO_3$, schmilzt bei 67 bis 67,5°. *Amid*, $C_8H_{11}SNO_3$, schmilzt bei 138°. *Anilid*, $C_{14}H_{15}SNO_3$, schmilzt bei 163°. *1, 4-Naphtalindisulfosäure*. *Natriumsalz*, kleine Kristalle. *Amid*, $C_{10}H_{10}N_2S_2O_4$, schmilzt bei 273°. *Anilid*, $C_{22}H_{18}N_2S_2O_4$, schmilzt bei 179°. *1,2-Naphtalindisulfosäure*. Mit Phosphorpentachlorid entsteht das *Anhydrid*, $C_{10}H_6S_2O_5$. Farblose Prismen vom Schmelzp. 198 bis 199°. Das mit konzentrierter Schwefelsäure angeriebene, saure Natriumsalz der Naphtalin-1, 4-disulfosäure gibt mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefel- und rauchender Salpetersäure das 8-Nitroderivat, welches mit Chlorzinn und Salzsäure zur *8-Amidonaphtalin-1, 4-disulfosäure* reduziert wurde. *Saures Natriumsalz*, $C_{10}H_8S_2NNaO_6 + 1^1/_2 H_2O$. Die Säure, mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Schwefeldioxyd reduziert, ergab *α-Naphtylamin*. Bei Einwirkung von Schwefeldioxyd und Kupferpulver auf die salzsaure Diazolösung der Säure A entsteht *Naphtalin-8-sulfin-1, 4-disulfosäure*. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Naphtalin-1, 4, 8-trisulfosäure, $C_{10}H_5(SO_3H)_3$. *Chlorid* schmilzt bei 156 bis 157°. — *8, 1-Naphtosulfon-4-sulfosäure* wurde dargestellt durch Diazotieren von naphtalin-8-amido-1, 4-disulfosaurem Natrium und Verkochen der Diazolösung. *Natriumsalz*, $C_{10}H_5S_2NaO_6 + {}^1/_2 H_2O$, bildet lange Nadeln. *Naphtalin-2, 4, 8 (= 1, 3, 5)-trisulfosäure*, $C_{10}H_5(SO_3H)_3$, bildet sich bei der Oxydation der Naphtalin-2-sulfin-4, 8-disulfosäure. *Natriumsalz* bildet farblose Nadeln. *Chlorid*, $C_{10}H_5(SO_2Cl)_3$, schmilzt bei 146°. *L. H.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung aromatischer Sulfinsäuren. [D. R.-P.

Nr. 100702][1]). — Bei der Darstellung *aromatischer Sulfinsäuren* nach dem D. R.-P. Nr. 95830[2]) soll nunmehr das dort verwendete Kupferpulver durch Kupferoxydul, dessen Hydrat oder durch Cuprosulfit ersetzt werden. Die Reaktion vollzieht sich in der Kälte fast quantitativ. *Sd.*

Constantin Fahlberg in Salbke-Westerhusen a. E. Verfahren zur Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure vermittelst ihrer Zinksalze. [D. R.-P. Nr. 103299][3]). — Entweder neutralisiert man die freien Säuren mit Zinkcarbonat oder man setzt die Kalksalze mit Zinksulfat um. Die Lösung wird soweit eingeengt, daß nur die p-Verbindung sich ausscheidet. Neben wenig *p-toluolsulfosaurem Zink* bleibt das *o-toluolsulfosaure Zink* in Lösung, welche mit Pottasche oder Soda behandelt und zum Zwecke der Darstellung von Saccharin zu benzoësulfosaurem Alkali oxydiert wird. Nach einem weiteren Patent desselben „Verfahren zur Trennung der o- und p-Toluolsulfosäure vermittelst ihrer Magnesiumsalze", D. R.-P. Nr. 103943[4]), werden statt der Zinksalze die *Magnesiumsalze* verwendet. Aus dem in Lösung bleibenden Teile der entstandenen Magnesiumsalze wird wie nach Patent Nr. 103299[5]) ein Gemisch der Kaliumsalze hergestellt, in welchem die o-Verbindung bedeutend überwiegt. *Sd.*

Elmer P. Kohler und Margaret B. MacDonald. Die Reaktion zwischen Sulfochloriden und Metallderivaten der Ketoester[6]). — Das bei der Einwirkung von p-Toluolsulfochlorid auf Natriumacetessigester erwartete Produkt, *p-Toluolsulfonacetessigester*, konnte nicht isoliert werden. Die Natriumverbindung desselben entsteht bei der Einwirkung von p-Toluolthiosulfosäureester auf Natriumacetessigester. Der Hauptmenge nach entsteht auch hier Diacetbernsteinsäureester. Aus p-Toluolsulfochlorid und Dinatriummalonester wurde ein *Estersalz der Toluolsulfonmalonsäure* erhalten. *L. H.*

Gerald T. Moody. Propylbenzolsulfonsäuren[7]). — Propylbenzol wird leicht sulfoniert durch Schütteln mit dem $1^1/_2$ fachen seines Volumens gewöhnlicher Schwefelsäure. Das erhaltene Produkt besteht aus einer Propylbenzolsulfonsäure, deren Amid bei 109 bis 110° schmilzt. Oxydiert man das Amid mit Permanganat, so entsteht *4-Sulfonamidobenzoësäure*, Schmelzp. 280°, rührt also her von *Propylbenzol-4-sulfonsäure.* Propylbenzol-3-sulfonsäure

---

[1]) Patentbl. 20, 24. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1588. — [3]) Patentbl. 20, 464. — [4]) Daselbst, S. 553. — [5]) Daselbst, S. 464. — [6]) Amer. Chem. J. 22, 227—239. — [7]) Chem. News 79, 81.

und Propylbenzol-2-sulfonsäure werden durch Reduktion von 2-Brompropylbenzol-5 (? 3)-sulfonsäure bezw. 4-Brompropylbenzol-2-sulfonsäure erhalten. *Propylbenzol-3-sulfonamid* schmilzt bei 57°. *Propylbenzol-2-sulfonamid* hat Schmelzp. 128° und gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2-Sulfonamidobenzoësäure (Saccharin, Schmelzp. 222°). Auch das Sulfonamid der zweiten, in kleiner Menge bei der direkten Sulfonierung erhaltenen Säure schmilzt bei 128°. — Erhitzt man Propylbenzol-2- und -3-sulfonsäure mehrere Stunden auf 150°, so erfolgt keine Umlagerung. *L. H.*

Chr. Rudolph in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung gechlorter β-Naphtalinsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 101349][1]). — Beim Einwirken von gasförmigen Chlor oder Chlor entwickelnden Mischungen auf die wässerige Lösung der Salze der β-Naphtalinsulfosäure werden verschiedene *β-Chlornaphtalinsulfosäuren* erhalten. Die *α_1-Chlor-β_3-* und *α_1-Chlor-β_4-naphtalinsulfosäure*, mit Hilfe ihrer Natriumsalze getrennt, sind wertvolle Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, Dioxynaphtalinsulfosäuren u. s. w. Nach einem weiteren Patent desselben „Verfahren zur Darstellung von Chlor-α-naphtalinmonosulfosäure und Chlor-β_1, β_4-naphtalindisulfosäure, D. R.-P. Nr. 103983[2])", werden Chlor oder Chlor entwickelnde Mischungen auf α-Naphtalinsulfosäure bezw. β_1, β_4-Naphtalindisulfosäure einwirken gelassen. Die erhaltenen Chlornaphtalinsulfosäuren sollen als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren u. s. w. Anwendung finden. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Gewinnung von α_1, α_4-Chlornitronaphtalin-α_2-sulfosäure neben α_1, α_3-Chlornitronaphtalin. [D. R.-P. Nr. 103980][3]). — Wird α_1, α_3- und *α_1, α_4-Chlornitronaphtalin* der Einwirkung sulfierender Agenzien unterworfen, so bleibt α_1, α_3-Chlornitronaphtalin unverändert, während α_1, α_4-Chlornitronaphtalin in die Monosulfosäure übergeführt wird. Durch Eingießen in Eiswasser und Filtrieren werden die beiden Körper voneinander getrennt. *Sd.*

H. Erdmann. Über 1, 3, 5-Naphtalintrisulfosäure[4]). — Die Darstellung einer Trisulfosäure direkt aus dem Naphtalin gelingt, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur zunächst bis zur 1, 5-Disulfosäure sulfuriert und dann mit rauchender Schwefelsäure auf 90° erwärmt. Es bildet sich dabei *1, 3, 5-Naphtalintrisulfosäure*, $C_{10}H_5(SO_3H)_3$. Diese Säure kristallisiert nur schwierig

[1]) Patentbl. 20, 95. — [2]) Daselbst, S. 571. — [3]) Daselbst, S. 589. — [4]) Ber. 32, 3186—3191.

trocknet im Vakuum zu einem harten Gummi, verkohlt Cellulose und zersetzt Chlornatrium unter Aufschäumen. Die Salze mit organischen Basen sind besonders gut charakterisiert. *Anilinsalz*, $C_{10}H_5(SO_3 . HNH_2 . C_6H_5)_3$, seidenglänzende Spieße. *p-Toluidinsalz* kristallisiert weniger gut. *Dianisidinsalz* bildet kurze Nadeln.

L. H.

Aminoderivate.

Edgar Wedekind. Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom. I. Die Raumerfüllung[1]. — Verfasser will experimentell folgende drei Fragen zu beantworten versuchen: 1. Welche Grenze der Raumerfüllung existiert, d. h. welche Arten von Atomgruppierungen gerade noch um das fünfwertige Stickstoffatom Platz finden; 2. sollen die Bedingungen festgestellt werden, unter denen eventuell inaktive Stereoisomere am asymmetrischen Stickstoff zu erwarten sind und 3. wie weit die Analogie des asymmetrischen Stickstoffs mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom geht, im besonderen, ob ersterer zu optischer Aktivität befähigt ist oder nicht. Verfasser hat hierbei im wesentlichen aromatische und ringförmige Ammoniumbasen berücksichtigt. Versuche, die das Maximum der Raumerfüllung betreffen, ergaben, daß bei 150° an $N(C_6H_5)_2CH_3$ Jodmethyl nicht mehr angelagert wurde, aber auch fette Radikale setzen mit zunehmendem C-Gehalt und beginnender Verzweigung der C-Ketten das Vermögen, quaternäre Ammoniumverbindungen zu bilden, herab. Dimethylanilin und Jodmethyl verbinden sich in der Kälte zu 93 Proz., Normalpropyljodid nur noch zu 3 Proz. mit dem Amin und Isopropyljodid sogar nur noch zu 0,9 Proz. Bei Diisopropylanilin ist das Additionsvermögen in der Kälte vollkommen aufgehoben. Das Benzylradikal scheint räumlich eine besondere Rolle zu spielen. Verfasser bespricht dann die Tatsache, daß die Bildung desselben Systems auf verschiedenem Wege erfolgt, d. h. nur durch verschiedene Reihenfolge im Eintritt der Radikale total verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten sich zeigen, und führt als Beispiel das System $N(C_2H_5)(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)(C_3H_5)J$ an. Die zweite Frage wird in einer späteren Mitteilung betrachtet. Ob unter gewissen Bedingungen zwei negative Radikale am fünfwertigen Stickstoff haften können, ist von Mentschutkin bereits behandelt worden. Entsprechende Versuche des Verfassers lehren, daß bei 150° sich

---

[1] Ber. 32, 511—516.

Methylacetanilid und Jodmethyl noch nicht verbinden, hingegen lassen sich Brom- und Jodessigester an tertiäre Piperidinbasen addieren. Aus Jodessigester und Benzylpiperidin entsteht der in Tafeln kristallisierende *Benzylpiperidiniumjodidessigsäureäthylester*, $C_{16}H_{24}NJO_2 = C_5H_{10} : N(J)(CH_2C_6H_5)(CH_2COOC_2H_5)$, Schmelzp. 193 bis 195°. Im Kern substituierte Benzylhalogene können langsam sich an tertiäre aromatische Amine anlagern. So gibt p-Nitrobenzylchlorid und Dimethylanilin das in farblosen Blättchen kristallisierende *p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid*, $C_{15}H_{17}N_2O_2Cl$, vom Schmelzp. 118 bis 120°. *Tr.*

Edgar Wedekind. Über das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom. II. Fälle inaktiver Stereoisomerie[1]). — Verfasser hat α-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid nach drei verschiedenen Methoden dargestellt: 1. Durch Addition von Allyljodid an Methylbenzylanilin; 2. von Methyljodid an Benzylallylanilin und 3. von Benzyljodid an Allylmethylanilin. Die Produkte 1 und 3 waren chemisch und kristallographisch identisch, während der zweite Körper sich in Kristallform, Schmelzpunkt und spezifischem Gewicht von den anderen beiden unterschied. *α-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid*, $C_{17}H_{20}NJ$, entsteht, wenn man Benzylmethylanilin mit Allyljodid gut durchschüttelt und das Gemisch hierauf 24 Stunden stehen läßt. Scharfkantige Spieße. Schmelzp. 141 bis 142°. Die kristallographische Untersuchung wird angeführt und zeigt, daß die Kristalle dem rhombischen System angehören. Aus dem α-Jodid kann man mittels Silberoxyd das Jod entziehen. Man erhält dann die stark alkalisch reagierende Base, die ein kristallinisches Chlorid und ein gelbes amorphes Platinsalz liefert. Die freie Ammoniumbase gibt mit d-Weinsäure bezw. d-Camphersäure saure sirupöse Salze. Aus Benzylallylanilin und Jodmethyl entsteht *β-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid*, $C_{17}H_{20}NJ$, das rhombische Kristalle darstellt, jedoch von anderem Habitus als die des α-Jodids. Schmelzp. 158 bis 159°. Zur Darstellung dieses Jodids wurde das *Benzylallylanilin*, $C_{16}H_{17}N = (C_3H_5)(C_6H_5)N(CH_2C_6H_5)$, aus Allylanilin und Benzylchlorid bereitet. Neben Dibenzylanilin bildet sich hierbei das Benzylallylanilin als Öl vom Siedep. 215 bis 225° bei 42 mm. Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}NCl$, bildet zarte, farblose Blättchen vom Schmelzp. 220 bis 221°. Will man Benzylallylanilin aus Benzylanilin und Allylbromid gewinnen, so ist die Ausbeute nur eine sehr geringe, es entsteht dann als Hauptprodukt Dibenzylanilin. Das obige β-Jodid gibt mit Silber-

[1]) Ber. 32, 517—529.

oxyd die freie asymmetrische Ammoniumbase, die ein β-Chlorid sowie Platinsalz liefert. Der Versuch, ein γ-Benzylallylmethylphenylammoniumjodid, $C_{17}H_{20}NJ$, darzustellen, führte zu einem Produkte, das sich mit dem α-Jodid identisch erwies. Aus Methylanilin und Allylbromid wurde *Allylmethylanilin*, $C_{10}H_{13}N$, als Öl vom Siedep. 213° bei 755 mm erhalten und dieses mit Benzyljodid umgesetzt. Verfasser hat noch ein zweites Paar isomerer Salze der oben beschriebenen Art dargestellt. Das α(γ)-Bromid (rhombische Prismen) aus Allylbromid und Benzylmethylanilin bezw. aus Benzylbromid und Allylmethylanilin ist isomer dem β-Bromid (monokline Tafeln) und entsteht letzteres aus Methylbromid und Benzylallylanilin. Es werden dann noch weitere Beispiele angeführt, so z. B. das Methyläthylallylammoniumjodid, das eine kristallinische und zwei ölige Kombinationen gibt. Die Isomeriefrage ist schließlich auch auf ringförmige Verbindungen ausgedehnt worden. So wurde z. B. N-Methyltetrahydrochinolin mit Jodessigsäureäthylester (α) einerseits und Tetrahydrochinolino-N-essigsäureäthylester mit Methyljodid (β) umgesetzt. Die so gewonnenen α-Tetrahydrochinolinium-N-methylessigsäureesterjodide unterscheiden sich im Schmelzpunkt und im kristallinischen Habitus. Auch tertiäre Benzylaminbasen wurden in den Kreis der Untersuchungen gezogen, doch soll die genauere Beschreibung der im zweiten Teile erwähnten Isomeren noch folgen. *Tr.*

Edgar Wedekind. Zur Charakteristik stereoisomerer Ammoniumsalze[1]. — Verfasser hat die Bromide des Benzylallylmethylphenylammoniumhydroxyds analog den Jodiden durch Addition der korrespondierenden Bromalkyle an die betreffenden tertiären Amine dargestellt. Aus Benzylmethylanilin und Allylbromid entsteht *α(γ)-Benzylallylmethylphenylammoniumbromid*, $C_{17}H_{20}NBr = (CH_3).(C_6H_5)(C_7H_7)N(C_3H_5)Br$. Rhombische Kristalle (aus Chloroformlösung mit Aceton gefällt). Schmelzp. 161 bis 163°. Schneller erhält man das α(γ)-Bromid durch Vereinigung von Allylmethylanilin mit Benzylbromid. Die kristallographische Untersuchung bestätigte die Annahme von der Identität der α- und γ-Kombination. Wird das α-Jodid mit AgOH umgesetzt und die entstandene Ammoniumbase mit konzentrierter Salzsäure ins Chlorid verwandelt, so erhält man das *α-Benzylallylmethylphenylammoniumchlorid*, $C_{17}H_{20}NCl$, nach dem Umkristallisieren aus Äther-Alkohol in rhombischen Spießen vom Schmelzp. 152 bis 154°. In wässeriger Lösung zeigt das Chlorid nicht bloß die Er-

---

[1]) Ber. 32, 3561—3569.

scheinungen der Dissoziation, sondern auch eine Spaltung an und soll dieser hydrolytische Prozeß, der auf die Abnahme der Stabilität derartiger Salze in wässeriger Lösung ein Licht wirft, noch näher studiert werden. Das *α-Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat*, $2(C_{17}H_{20}N)PtCl_6$, bildet einen schwer löslichen, gelblichweißen Niederschlag. Dem Platinat ähnlich ist das Chloroaurat des α-Chlorides. Es besteht aus einem gelblichen, amorphen Pulver vom Schmelzp. 90 bis 94° und kann aus sehr viel Wasser in kleinen, gelben Nadeln gewonnen werden. Mit dem obigen α(γ)-Bromid ist das *β-Benzylallylmethylphenylammoniumbromid*, $C_{17}H_{20}NBr$, isomer. Dasselbe entsteht aus Benzylallylanilin und Brommethyl. Monokline, fast farblose Tafeln (aus wenig lauwarmem Wasser oder Chloroform-Aceton). Schmelzp. 105 bis 107°. Das entsprechende *β-Chlorid* kann man nur indirekt gewinnen, indem man das β-Jodid mittels AgOH in die asymmetrische Base und diese dann mit HCl, in Chlorid umsetzt. Kleine, glänzende Prismen, die mit dem β-Bromid isomorph sind. Schmelzp. 113 bis 116°. β-Chlorid und β-Bromid gehören dem monoklinen System an, β-Jodid dem rhombischen System. Das *β-Benzylallylmethylphenylammoniumchloroplatinat* bildet lange, bräunlichgelbe Nadeln (aus viel Wasser), die sich bei 198 bis 199° zersetzen, das *β-Chloroaurat* zolllange, goldgelbe Nadeln, die bei 102° sintern und bei 105 bis 107° schmelzen. Das β-Chloraurat konnte sowohl aus dem β-Chlorid als auch aus dem β-Bromid über die Ammoniumbase hinweg gewonnen werden. *Tr.*

William Jackson Pope und Stanley John Peachey. Asymmetrische optisch-aktive Stickstoffverbindungen. d- und l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodide und -bromide[1]. — Behandelt man das nach Wedekinds Methode dargestellte α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid mit wasserfreiem α-camphersulfonsaurem Silber in Aceton und Essigäther bei Wasserbadwärme, so enthält das Filtrat vom Jodsilber ein Gemisch von d- und l-Benzylphenylallylmethylammonium-α-camphersulfonat. Durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton läßt sich das Gemisch trennen. Das weniger lösliche *d-α-Benzylphenylallylmethylammonium-α-camphersulfonat*, $C_{27}H_{35}O_4NS = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)SO_3.C_{10}H_{15}O$, bildet farblose Platten vom Schmelzp. 169 bis 170°, das aus der Mutterlauge gewonnene l-Isomere ein körniges, kristallinisches Pulver. Ersteres hat das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D = +208°$, das l-Isomere hingegen

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1127—1135; Compt. rend. 129, 767—768.

$[M]_D = -87^0$ (enthielt etwas d-Isomeres). *d-α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid*, $C_{17}H_{20}NJ = C_6H_5CH_2.N.(C_6H_5)(C_3H_5)(CH_3)J$, erhalten aus dem Camphersulfonat mit Jodkalium. Kristalle. Schmelzp. 145 bis 147°. $[\alpha]_D = +52{,}5^0$, $[M]_D = +192^0$. Das *l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumjodid* hat das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -51{,}4^0$. Aus dem Camphersulfonat mittels Bromkalium erhält man *d-α-Benzylphenylallylmethylammoniumbromid*, $C_{17}H_{20}NBr$, Schmelzp. 147 bis 149°, $[\alpha]_D = +68{,}6^0$, und *l-α-Benzylphenylallylmethylammoniumbromid*, $[\alpha]_D = -67{,}3^0$. Die Untersuchung zeigt, daß quaternäre Ammoniumderivate, in denen die fünf substituierenden Gruppen verschieden sind, ein asymmetrisches Stickstoffatom enthalten. *Tr.*

C. Paal und C. Benker. Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung chemischer Reaktionen. I. Über p-Nitrobenzylbasen[1]. — Verfasser ließen p-Nitrobenzylchlorid auf o-Anisidin und die drei Nitraniline einwirken und versuchten die so erhaltenen p-Nitrobenzylbasen zu acylieren. Von den vier Verbindungen widerstand in Übereinstimmung mit den bei dem analogen o-Nitrobenzylamin gemachten Erfahrungen nur das p-Nitrobenzyl-o-nitranilin der Einführung der Formyl- und Acetylgruppe. Geprüft wurde ferner das Verhalten der vier Nitrobenzylbasen gegen Phenylisocyanat und reagierte letzteres nur mit p-Nitrobenzyl-o-anisidin und p-Nitrobenzyl-m-nitranilin. Erhitzt man 1 Mol. p-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. o-Anisidin vier Stunden in alkoholischer Lösung, verdünnt hierauf mit Wasser unter Zusatz von etwas Natriumacetat und verdünnter Essigsäure, so erhält man *p-Nitrobenzyl-o-anisidin*, $C_{14}H_{14}N_2O_3 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.OCH_3$. Rote, derbe Kristalle (aus Alkohol). Schmelzp. 95°. Kocht man diese Verbindung mit der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure und stumpft nach dem Erkalten den größten Teil der Säure mit Soda ab, so erhält man *p-Nitrobenzyl-o-formanisidin*, $C_{15}H_{14}N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CHO).C_6H_4.OCH_3$. Gelblich gefärbte längliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 102°. Analog erhält man beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das *p-Nitrobenzyl-o-acetanisidin*, $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Gelbliche, verwachsene Täfelchen. Schmelzp. 78°. *p-Nitrobenzyl-o-nitranilin*, $C_{13}H_{11}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$, bildet sich beim Erhitzen von p-Nitrobenzylchlorid und o-Nitranilin unter Zusatz von etwas calcinierter Soda im Ölbade auf 130 bis 140°. Das unangegriffene Nitranilin wird dann aus dem Reaktionsprodukte mit Salzsäure

[1]) Ber. 32, 1251—1258.

entfernt. Derbe, rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 145°. Es gelang die Darstellung einer Formyl- bezw. Acetylverbindung nicht. *p-Nitrobenzyl-m-nitranilin*, $C_{13}H_{11}N_3O_4$ (braunrote Prismen, Schmelzp. 151°), bildet sich neben *Bis-p-nitrobenzyl-m-nitranilin*, $C_{20}H_{16}N_4O_6 = (NO_2.C_6H_4CH_2)_2N.C_6H_4NO_2$ (braunrote Nadeln, Schmelzp. 235°), wenn man p-Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin im Ölbade auf 130 bis 140° erhitzt. Das Gemisch läßt sich mittels heißem Alkohol trennen. *p-Nitrobenzyl-m-formonitranilin*, $C_{14}H_{11}N_3O_5$. Schwach bräunlich gefärbte Nadeln. Schmelzp. 104°. *p-Nitrobenzyl-m-acetnitranilin*, $C_{15}H_{13}N_3O_5$. Weiße, flache Nadeln. Schmelzp. 178°. *p-Nitrobenzyl-p-nitranilin*, $C_{13}H_{11}N_3O_4$. Gelbe, gefiederte Nadeln. Schmelzp. 192°. *p-Nitrobenzyl-p-formonitranilin*, $C_{14}H_{11}N_3O_5$. Hellgelbe, flache Nadeln. Schmelzp. 135°. *p-Nitrobenzyl-p-acetnitranilin*, $C_{15}H_{13}N_3O_5$. Weiße, flache Nadeln. Schmelzp. 145°. *p-Nitrobenzyl-o-anisylphenylharnstoff*, $C_{21}H_{19}N_3O_4 = NO_2.C_6H_4.CH_2.N(CO.NHC_6H_5)C_6H_4OCH_3$, erhält man, wenn Phenylcyanat und p-Nitrobenzyl-o-anisidin unter Zugabe von Benzol im Rohr auf 100° erhitzt werden. Schwach gelblich gefärbte, atlasglänzende, flache Nadeln oder Blättchen. Schmelzp. 110°. *p-Nitrobenzyl-m-nitrodiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{16}N_4O_5$, entsteht, wenn man Nitrobase und Cyanat unter Zusatz von etwas Benzol im Rohr auf 115 bis 120° erhitzt. Gelbliche Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 126°. *Tr.*

Paal und Härtel. Beiträge zur Kenntnis der sterischen Hinderung chemischer Reaktionen. II. Über o-Oxybenzylbasen [1]. — Verfasser berichten in dieser Abhandlung über die Darstellung der drei Oxybenzylnitraniline und ihr Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. o-Oxybenzyl-m- und -p-Nitranilin verhalten sich Essigsäureanhydrid gegenüber normal, es wird sowohl das Phenolhydroxyl als auch der Iminrest acetyliert. Beim o-Oxybenzyl-o-nitranilin wird nur das Phenolhydroxyl acetyliert. Die eintretenden Acetyle üben je nach ihrer Stellung auf die Farbe der betreffenden Acylverbindungen einen Einfluß. *o-Oxybenzyl-o-nitranilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_3 = OH.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4NO_2$, entsteht beim Schmelzen eines Gemisches von 1 Mol. Saligenin mit $1^1/_2$ Mol. o-Nitranilin. Bei größeren Mengen erhitzt man die Komponenten unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol eine Stunde im Rohr auf 140 bis 150°. Der Schmelze entzieht man das Reaktionsprodukt mit warmer verdünnter Natronlauge und scheidet die Oxybase aus der alkalischen Lösung durch CO_2 ab. Dunkelrote,

---

[1] Ber. 32, 2057—2062.

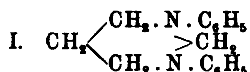
tafelförmige Kristalle oder flache Nadeln. Schmelzp. 125°. Beim kurzen Erhitzen der Oxybase mit Essigsäureanhydrid gewinnt man zum größten Teile dieselbe unverändert zurück. Erst beim einstündigen Erhitzen mit drei- bis vierfacher Menge Anhydrid entsteht *o-Acetoxybenzyl-o-nitranilin*, $C_{15}H_{14}N_2O_4 = CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2.NH.C_6H_4.NO_2$. Intensiv gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 93°, unlöslich in kalter verdünnter NaOH. *o-Oxybenzyl-m-nitranilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$, durch Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 150° bereitet. Glänzende, gelb bis orange gefärbte Nadeln. Schmelzp. 115°. Gibt beim Auflösen und kurzem Aufkochen mit Essigsäureanhydrid das *o-Oxybenzyl-m-nitracetanilid*, $C_{15}H_{14}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3)C_6H_4.NO_2$. Fast farblose, bei 126° schmelzende Prismen. Beim viertelstündigen Kochen des m-Nitranilins oder des vorgenannten Acetylderivates mit Essigsäureanhydrid erhält man *o-Acetoxybenzyl-m-nitracetanilid*, $C_{17}H_{16}N_2O_5 = CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3).C_6H_4.NO_2$. Weiße, kurze, derbe Nadeln. Schmelzp. 99°. *o-Oxybenzyl-p-nitranilin*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$. Die Darstellung dieses Körpers gelang nur, wenn 0,5 g Saligenin und 0,8 g p-Nitranilin, innig gemengt, in Reagenzgläsern im Ölbade 10 bis 15 Minuten auf 150 bis 160° erhitzt wurden. Prächtige, goldglänzende Tafeln oder Flitter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 138°. Beim längeren Kochen mit Acetanhydrid resultiert *o-Acetoxybenzyl-p-nitracetanilid* neben unverändertem Ausgangsmaterial. Das Gemisch trennt man mittels kalter, verdünnter Natronlauge. Das Diacetylderivat entspricht der Formel $C_{17}H_{16}N_2O_5$ und bildet feine, farblose, bei 79° schmelzende Nadeln. Im Anschluß an diese Verbindungen wurde auch o-Oxybenzylanilin acetyliert. Kocht man o-Oxybenzylanilin längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Gemisch von Mono- und Diacetverbindung, das man durch kalte, verdünnte NaOH trennen kann. Das *o-Oxybenzylacetanilid*, $C_{15}H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3).C_6H_5$, bildet weiße Nadeln. Schmelzp. 132°; das *o-Acetoxybenzylacetanilid*, $C_{17}H_{17}NO_3 = CH_3CO.O.C_6H_4.CH_2.N(COCH_3).C_6H_5$, farblose, längliche Tafeln. Schmelzp. 98 bis 99°. *Tr.*

M. Scholtz. Sterische Hinderung chemischer Reaktionen[1]). — Bei früheren[2]) Versuchen wurde gezeigt, daß 1,4-Dibromide auf Amine unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes reagieren, sofern Orthosubstituenten zur Aminogruppe nicht vorhanden sind. Bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf primäre, aromatische Basen war nun ein so eindeutiger Reaktionsverlauf wie bei

---

[1]) Ber. 32, 2251—2256. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1626 ff. und 1670 ff.

den 1,4-Dibromiden nicht zu erwarten. Läßt man Trimethylenbromid auf Anilin einwirken, so erhält man neben dem von Hanssen schon beschriebenen *Diphenyltrimethylendiamin*, $C_{15}H_{18}N_2 = C_6H_5NH.CH_2.CH_2.CH_2.NHC_6H_5$, auch das *N-Phenyltrimethylenimin*, $C_9H_{11}N = CH_2<^{CH_2}_{CH_2}>N.C_6H_5$, das im Vorlaufe bei der Vakuumdestillation sich findet. Das Diphenyltrimethylendiamin bildet ein gelbes, dickflüssiges Öl, das bei 16 mm bei 285° siedet. Das schwefelsaure Salz schmilzt bei 156°, das Chlorhydrat bei 145°, das Platinsalz bei 202°. Das N-Phenyltrimethylenimin besteht aus einem farblosen, dünnflüssigen Öle, Siedep. 242 bis 245° oder bei 16 mm 130 bis 132°. Sein in Alkohol leicht lösliches Pikrat, $C_9H_{11}N.C_6H_3N_3O_7$, kristallisiert in Nadeln. Aus 1 Mol. Trimethylenbromid und 1 Mol. Anilin scheint ein Diphenylderivat des Bistrimethylendiimins zu entstehen, das bisher noch nicht rein erhalten werden konnte. Aus Trimethylenbromid und o-Toluidin entstand nur *Di-o-tolyltrimethylendiamin*, $C_{17}H_{22}N_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CH_2.CH_2NHC_7H_7$ und kein N-Tolyltrimethylenimin, ein Beweis für die sterische Wirkung des Orthosubstituenten. Das Di-o-tolyltrimethylendiamin bildet ein gelbes Öl vom Siedep. 275 bis 280° und gibt ein schwefelsaures Salz vom Schmelzp. 216°. Schüttelt man Diphenyltrimethylendiamin kräftig mit 40 proz. Formaldehydlösung, so erhält man *Diphenylhexahydropyrimidin*, $C_{16}H_{18}N_2$ (Formel I). Dasselbe kristallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 87°.



Di-o-ditolyltrimethylendiamin kondensiert sich nicht mit Formaldehyd, desgleichen auch nicht das Di-p-tolyltrimethylendiamin. Letzteres schließt sich auch mit $COCl_2$ nicht zum Ring, sondern liefert *Di-p-tolyltrimethylendicarbaminsäurechlorid*, $C_{19}H_{20}N_2O_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.N(COCl)CH_2.CH_2.CH_2.N(COCl).C_6H_4.CH_3$. Farblose Prismen. Schmelzp. 82°. *Tr.*

Joh. Pinnow. Darstellung reiner tertiärer Aniline und tetraalkylierter, aromatischer Diamine [1]). — Reine, tertiäre Aniline, tetraalkylierte Diamine, Dimethylamidophenole, Dimethylamidobenzoësäuren kann man nach Verfasser einfach bereiten, wenn man möglichst weit alkyliert, die stets minder reinen tertiären Basen entfernt und dann mit Ammoniak die Halogenalkyladditionsprodukte überhitzt. Um das Halogenalkyl mit Ammoniak

[1]) Ber. 32, 1401—1408.

abzuspalten, erhitzt man bei Monaminen und Amidocarbonsäuren auf 110 bis 140°, bei Diaminen und Amidophenolen am besten auf 180 bis 190°. Die Erhitzungsdauer beträgt zwei bis drei Stunden, das Ammoniak geht hierbei in Mono-di-tri-alkylamin über. Geprüft wurden in dieser Hinsicht die drei Phenylendiamine, Benzidin, o-Amidophenol, p-Amidobenzoësäure und Naphtylamine. Erhitzt man o-Phenylendiaminchlorhydrat mit Methylalkohol sechs Stunden auf 175 bis 185° im Rohr, so resultieren 90 Proz. des *Tetramethyl-o-phenylendiamins*, $C_{10}H_{16}N_2$ (Siedep. 215 bis 216° bei 759 mm). Nennenswerte Mengen Penta- oder gar Hexamethylprodukte entstanden hierbei nicht. Am Benzidinchlorhydrat wurde gezeigt, daß wiederholtes Erhitzen der Salze mit Methylalkohol wertlos ist. Es wurden deshalb o- und m-Phenylendiaminbromhydrat, p-Amidodimethylanilinchlorhydrat, o-Amidophenolchlorhydrat, β- und α-Naphtylaminchlorhydrat mit Methylalkohol nur einmal mehrere Stunden auf 130 bis 190°, meist auf 170 bis 180° erhitzt und die Reaktionsprodukte in der oben beschriebenen Weise verarbeitet und mit starkem Ammoniak erhitzt. Will man Dimethyl-p-toluidin zur Dimethylamidobenzoësäure oxydieren, so schützt man es vor der Oxydation durch Anlagerung von Chlormethyl und entfernt dieses dann wieder mittels Ammoniak. Diese Addition gelingt mit Methylalkohol und HCl selbst beim Erhitzen auf 220° nur unvollständig und liefert nur etwa 50 Proz. des gewünschten Additionsproduktes, so daß somit die zu erwartende Säure mit Dimethyltoluidin gemischt ist. *Tr.*

Maurice François. Volumetrische Bestimmung des Anilins in Lösung [1]). — Das Verfahren beruht auf der Umsetzung des *Anilins* mit Brom zu Tribromanilin unter Anwendung von Indigosulfonsäure als Indikator. Ist alles Anilin umgewandelt, so wird der Indigo durch das Bromwasser entfärbt. Man kann so Anilin in freiem Zustande und als Chlorhydrat bestimmen, Chlorammonium ist ohne Nachteil. Die Menge des Anilins, die in einer zu prüfenden Probe enthalten sein darf, betrage etwa 0,01 g, das Bromwasser soll etwa 5 g Brom im Liter enthalten. Das Bromwasser stellt man mittels arseniger Säure unter Zuhilfenahme von Indigo als Indikator ein oder auf reines Anilinchlorhydrat, das 1,392 g im Liter enthält. Ist Anilin mit mineralischen Verbindungen gemischt, so daß eine direkte Bestimmung ausgeschlossen ist, so setzt man es durch Alkali in Freiheit, treibt es mit Wasserdampf ab und titriert das Destillat. *Tr.*

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 521—524.

Ad. Liebmann und A. Studer. Über die Analyse von Anilin und Anilinsalzen[1]). — Zur Prüfung auf Reinheit des *Anilins* benutzten Verfasser die Bestimmung von Wasser, Schwefel, des spezifischen Gewichtes, des Siedepunktes und der Löslichkeit in Salzsäure. Ganz reines Anilin siedet bei 183,1°, hat das spez. Gew. 1,039 bei 0°, 1,0261 bei 15°, 1,0229 bei 20°. Die Bestimmungen des Siedepunktes und des Wassergehaltes werden zusammen ausgeführt. Man destilliert 10 ccm in einen engen, graduierten Cylinder, gibt 1 ccm gesättigte Salzlösung hinzu, schüttelt und liest dann die Höhe der wässerigen Schicht ab. 0,3 Proz. Wasser lassen sich nicht mehr nachweisen, wohl aber größere Mengen. Ein gutes Öl sollte nicht mehr als 1 Proz. enthalten. 80 Proz. des Öles sollen innerhalb $1/2^0$ C übergehen. Das spezifische Gewicht in den von Wasser befreiten Ölen schwankt bei guten Ölen bei 15° zwischen 1,0265 und 1,027. Nicht basische Körper, wie Nitrobenzol, Naphtalin, erkennt man daran, daß das Öl in sehr verdünnter Salzsäure sich nicht völlig löst oder eine Trübung gibt. Schwefelhaltige Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von H_2S und kann dieses durch ein Bleipapier oder durch Erhitzen im CO_2-Strom und Einleiten in eine Silberlösung erkannt werden. Bei Anilinsalzen sprechen große Kristalle für die Anwendung von reinem Öl zu ihrer Darstellung, während pulverartige Salze auf Toluidinbeimengung im angewandten Anilinöl deuten. Der Wassergehalt wird durch 24 stündiges Liegenlassen des gewogenen Salzes im Exsiccator festgestellt. Um den Gehalt an freier Säure zu bestimmen, gibt man zu einer Lösung von 5 g Salz in 10 ccm Wasser fünf Tropfen einer Lösung von Kristallviolett (1:1000) und vergleicht die Lösung mit einer gleich zubereiteten Lösung von reinem Anilinsalz. Man titriert bei ungleicher Färbung bis zur Farbengleichheit mit einer $1/10$-Anilinlösung. Um neben Anilin o- oder p-Toluidin festzustellen, bedienten sich Verfasser der Methode von Reinhardt, indem sie das Öl in HBr-Lösung mit Kaliumbromat und -bromid titrieren. Anilin braucht 3 Mol., die Toluidine brauchen nur 2 Mol. Brom. $X + (VT - X)\,107/93\,.\,3/2 = A$ oder $X = 107/45\,VT - 62/45\,A$. Hierin bedeutet ($X$) das Anilin, ($V$) das verbrauchte Bromatvolumen, (T) die Titermenge, (A) das Gewicht des analysierten Öles. Das Toluidin findet man aus der Differenz. Um die Mengen von o- und p-Toluidin zu bestimmen, macht man Gebrauch von der Eigenschaft, daß p-Toluidin und Anilin in HCl-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 110—112.

Lösung durch Oxalsäure gefällt werden, während o-Toluidin in Lösung bleibt. Die Oxalate werden gesammelt, mit Kalilauge zu Basen umgesetzt, das Öl gewogen und mit Bromlösung der Toluidingehalt bestimmt. Bei Anilin kann man auch anstatt HBr Salzsäure verwenden. *Tr.*

E. Börnstein. Oxydation des Anilins [1]. — Wird eine neutrale, wässerige Lösung von salzsaurem Anilin mit PbO_2 oxydiert, so erhält man neben Azobenzol *Amidodiphenylchinondiimid* und *Azophenin*. Das Amidodiphenylchinondiimid bildet schöne, rote Nadeln vom Schmelzp. 167°. Azophenin kann auch aus dem Diimid durch Kochen mit Anilin und Chlorzink gewonnen werden. *Tr.*

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Direkte Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin [2]. — Caro, der gleich den Verfassern die Oxydierbarkeit des Anilins zu Nitrosobenzol nachwies, hatte als Oxydationsmittel an Stelle des von den Verfassern gewählten $KMnO_4$ überschwefelsaures Kalium bezw. Ammonium und Schwefelsäure benutzt. Indem Verfasser dieses etwas abgeänderte Carosche Oxydationsverfahren bei Anilin anwendeten, gelang es ihnen, den Prozeß bei der dem Nitrosobenzol vorangehenden Stufe, bei der Bildung des *β-Phenylhydroxylamins* festzuhalten. 10 g Anilin, in 50 ccm Äther mit 50 g Eisstückchen in einem geräumigen Scheidetrichter befindlich, wurden unter gutem Schütteln mit 20 ccm der Caroschen Oxydationsflüssigkeit, deren aktiver, durch Titration mit Mohrschem Salz festgelegter Sauerstoffgehalt 0,173 g betrug, versetzt. Nach sechs Minuten langem Schütteln wurde die wässerige Schicht abgelassen, mit Äther gewaschen und die vereinigten Ätherextrakte, die nur wenig Nitrosobenzol enthielten, mit 75 ccm normal-HCl geschüttelt. Die Salzsäure entzieht dann ein Gemisch von Anilin und Phenylhydroxylamin, welch letzteres mittels Diazobenzolchlorid als Phenylazohydroxyanilid, $C_6H_5N(OH)N_2.C_6H_5$, isoliert wurde. In analoger Weise ließen sich auch aus o- und p-Toluidin die entsprechenden Hydroxylaminbasen durch Oxydation bereiten und als Azohydroxyamide zur Abscheidung bringen. *Phenylazohydroxy-o-toluid* bildet schwach gelbliche, seidenglänzende Nadeln, Schmelzp. 79 bis 79,5°, das *Phenylazohydroxy-p-toluid* citronengelbe, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 124°. *Tr.*

H. L. Wheeler und William Valentine. Untersuchungen über Substitution. Die Einwirkung von Brom auf m-Chlor-,

---

[1] Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1898, II, S. 110; Ref. Chem. Centr. 70, II, 100. — [2] Ber. 32, 1675—1678; vergl. auch JB. f. 1897, S. 1633.

m-Brom- und m-Jodanilin[1]). — Bei der Bromierung von m-Chloranilin entstand in der Hauptmenge das Monobromsubstitutionsprodukt, geringer war die Menge des Diderivates und unbedeutend diejenige eines Triderivates. Das Hauptprodukt *3-Chlor-4-bromanilin*, C_6H_5NClBr, bildet sechsseitige, farblose Platten vom Schmelzp. 67 bis 68°. Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, das Sulfat farblose Platten, das Pikrat gelbe Nadeln (Schmelzp. 141°). Bei der Diazotierung mit Äthylnitrit entsteht o-Chlorbrombenzol (Siedep. 201 bis 204° bei 772 mm). Beim Nitrieren von 1,2-Chlorbrombenzol entstand $C_6H_3(NO_2)Cl.Br.1,4,3$. Erhitzt man 3-Chlor-4-bromanilin mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade, so erhält man *3-Chlor-4-brom-2,6-dinitranilin*, $C_6H_3N_3O_4ClBr$, dunkelgelbe Prismen, Schmelzp. 169 bis 170°. m-Chloracetanilid gab beim Bromieren *3-Chlor-4-bromacetanilid*, $C_8H_7NOClBr$. Schmelzp. 125°. Dies gibt bei der Nitrierung *3-Chlor-4-brom-6-nitroacetanilid*, $C_8H_6N_2O_3ClBr$, farblose Prismen, Schmelzp. 129 bis 130°. Bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure erhält man *3-Chlor-4-brom-6-nitranilin*, $C_6H_4N_2O_2ClBr$. Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp. 202 bis 203°. Hieraus entsteht mit NOOH in Alkohol *4-Chlor-3-bromnitrobenzol* (Schmelzp. 60°), das bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure *4-Chlor-3-bromanilin*, C_6H_5NClBr (Schmelzp. 78°), lieferte. Das bei der Bromierung von m-Chloranilin gebildete Dibromderivat ist *3-Chlor-4,6-dibromanilin*, $C_6H_4NClBr_2$. Farblose Platten, Schmelzp. 79 bis 80°. Das Tribromsubstitutionsprodukt ist das 3-Chlor-2,4,6-tribromanilin, das von Langer bereits beschrieben ist. Bei der Bromierung von m-Bromanilin entstehen 3,4-Dibromanilin, 3,4,6- und 2,3,4-Tribromanilin und 2,3,4,6-Tetrabromanilin. Das *3,4-Dibromanilin* schmilzt bei 80 bis 81°, sein Pikrat, $C_6H_5NBr_2$, $C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe Nadeln (Schmelzp. 149°), sein Chlorhydrat farblose Prismen, sein Sulfat farblose Prismen, seine Acetylverbindung Prismen (Schmelzp. 128°). Das *3,4,6-Tribromanilin*, $C_6H_4NBr_3$, schmilzt bei 85 bis 86° und geht in alkoholischer Lösung, mit salpetriger Säure behandelt, in 1,3,4-Tribrombenzol über. Das *3,4,6-Tribromacetanilid* bildet bei 188 bis 189° schmelzende Nadeln. Denselben Körper erhält man, wenn 3,6-Dibrombenzol nitriert, das Nitroprodukt reduziert und das entstandene 3,6-Dibromanilin nach der Acetylierung bromiert wird. Das *3,6-Dibromacetanilid* schmilzt bei 171 bis 172°. m-Jodanilin ergab bei der Bromierung 3-Jod-4-bromanilin, *3-Jod-4,6-dibromanilin* (Schmelzp. 81°) und *3-Jod-*

[1]) Amer. Chem. J. 22, 266—280.

2, 4, 6-tribromanilin, farblose Prismen oder Platten (Schmelzp. 115 bis 116°). Das Hauptprodukt ist das *3-Jod-4-bromanilin*, C_6H_5NBrJ, farblose Platten, Schmelzp. 77°. Zur Charakterisierung wurde 6-Brom-3-Nitranilin diazotiert, die Amidogruppe durch Jod ersetzt und das gebildete 3-Jod-4-bromnitrobenzol reduziert. Das Chlorhydrat vom 3-Jod-4-bromanilin bildet farblose Nadeln, das Sulfat farblose Platten, das Pikrat, $C_6H_5NBrJC_6H_3N_3O_7$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 158 bis 159°, die Acetylverbindung schmolz bei 138 bis 139°. *Tr.*

A. Buntrock. Über die Haltbarkeit des diazotierten p-Nitranilins in salzsaurer und in essigsaurer Lösung[1]. — Verfasser wies darauf hin, daß nicht allein die *salzsaure*, sondern auch die *essigsaure Lösung des diazotierten p-Nitranilins* recht beständig ist, besonders, wenn sie vor der Einwirkung des Lichtes geschützt wird. *Wt.*

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Zur Oxydation aromatischer Basen[2]. — Anilin verwandelt sich in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd, der Einwirkung von $KMnO_4$ überlassen, in Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azooxybenzol und Di-p-diamidodiphenylmethan. Um die Frage zu entscheiden, ob das Phenylhydroxylamin, an dessen intermediärem Auftreten nicht zu zweifeln ist, als unmittelbares Produkt der Oxydation zu betrachten ist, oder durch Isomerisation eines zunächst erzeugten Anilinoxyds entsteht, haben Verfasser zunächst, da die Umwandlung eines Anilinoxyds zum Hydroxylamin vermutlich auf Kosten der Amidwasserstoffatome beruht, das Oxydationsprodukt des Dimethylanilins in dieser Hinsicht geprüft. *Dimethylanilinoxyd*, $C_8H_{11}NO = C_6H_5N(CH_3)_2:O$, erhält man in sehr guter Ausbeute, wenn man auf 50 g Dimethylanilin 1410 ccm 3,2 proz. H_2O_2 unter Anwendung einer Rührvorrichtung zwölf Stunden bei 60 bis 70° einwirken läßt. Die filtrierte Oxydationsflüssigkeit dampft man hierauf zur Hälfte ein, fällt mit Pikrinsäure das Pikrat aus, verwandelt letzteres ins Chlorhydrat und erhält hieraus die Base mittels Silberoxyd zunächst als Sirup, der im Exsiccator bei Winterkälte zu glasglänzenden, farblosen Prismen erstarrt, die in Wasser, Alkohol, Chloroform sich leicht, in Petroläther und Äther fast nicht lösen. Schmelzp. 152 bis 153°. Mit Säuren vereinigt sich das Dimethylanilinoxyd zu prächtig kristallisierenden, in wässeriger Lösung sauer reagierenden, bitter schmeckenden Salzen,

[1] Leipz. Mon. Text.-Ind. 1898, S. 608—609; Ref. Chem. Centr. 70, I, 313. — [2] Ber. 32, 342—355; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1663.

die als *Dimethylphenyloxyammoniumsalze* zu betrachten sind. *Pikrat*, $C_{14}H_{14}N_4O_8 = C_6H_5N(CH_3)_2OH.O.C_6H_2(NO_2)_3$. Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen mit schwach violettem Oberflächenschimmer. Schmelzp. 137 bis 138°. *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}NOCl$. Lange, weiße Nadeln, Schmelzp. 124 bis 125°. *Platinsalz*, $C_{16}H_{24}N_2O_2.PtCl_6$. Orangerote Tafeln oder Säulen, die, auf Ton getrocknet, bei etwa 95°, über Schwefelsäure getrocknet, bei 136 bis 137° schmelzen. *Goldsalz*, $C_8H_{12}NO.AuCl_4$. Lange, glasglänzende Prismen. *Saures Ferrocyanid*, $C_{22}H_{26}N_8O_2Fe = [C_6H_5N(CH_3).OH]_2H_2.FeCN_6$. Weißer Niederschlag, der bei 144,5° verpufft. Durch die verschiedenartigsten Reduktionsmittel läst sich das Dimethylanilinoxyd zu Dimethylanilin reduzieren. *Diäthylanilinoxyd*, $C_{10}H_{15}NO$. Die Umsetzung zwischen Diäthylanilin und H_2O_2 braucht sehr viel Zeit (25 Tage) und entstehen neben dem Oxyd Ameisensäure, Ammoniak und Diäthylamin. *Pikrat*, $C_{16}H_{18}N_4O_8$. Grünstichig dunkelgelbe, violett schimmernde Prismen (aus Alkohol). Schmelzp. 156,6 bis 157°. *Dimethyl-p-toluidinoxyd*, $C_9H_{13}NO$, nach 30- bis 36stündiger Einwirkung gebildet. *Pikrat*, $C_{15}H_{16}N_4O_8$. Schmelzp. 106 bis 107°. *Dimethyl-o-toluidinoxyd*, nach 300stündiger Einwirkung gebildet. *Pikrat*, zolllange, grünstichig goldgelbe, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp. 145,5 bis 146,5°. *Tr.*

Richard Wolffenstein. Zur Oxydation organischer Basen mit Wasserstoffsuperoxyd[1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Bamberger und Tschirner[2]) sucht Verfasser seine Prioritätsansprüche den genannten Autoren gegenüber zu wahren, indem er darauf hinweist, daß er bereits am Methyl- und Äthylpiperidin gemeinsam mit Wernick[3]) das Verhalten gegenüber H_2O_2 studiert habe. Verfasser behält sich das Weiterarbeiten mit dieser Reaktion vor und spricht seine Verwunderung darüber aus, daß auch Bamberger, der scheinbar des Verfassers Arbeiten übersehen hat, Prioritätsansprüche für sich herleiten will. *Tr.*

Eug. Bamberger. Erwiderung[4]). — Verfasser hat gemeinsam mit Tschirner Dialkylanilin durch H_2O_2 in Oxyde, $C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup R_2}{\diagdown O}$ übergeführt. Da Wolffenstein mit Wernick zusammen nachgewiesen hat, daß die von Merling aus gewissen Piperidinbasen erhaltenen Oxydationsprodukte Aminoxyde sind, so betrachten sie die Arbeiten des Verfassers als Eingriff in ihre Rechte. Verfasser

[1]) Ber. 32, 688—689. — [2]) Daselbst, S. 342; vergl. das vorstehende Referat. — [3]) Ber. 31, 1553; JB. f. 1898, S. 2369. — [4]) Ber. 32, 1159—1161.

erwidert daher auf die Angriffe von Seiten Wolffensteins und gedenkt, die von ihm ausgeführten Versuche über Wasserstoffsuperoxydoxydation des Anilins auch noch weiterzuführen, nachdem Wolffenstein durch seine Piperidinarbeit das ganze Gebiet in dieser Richtung für sich in Anspruch nehmen möchte. *Tr.*

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Zur Kenntnis des Dimethylanilinoxyds[1]). — Verfasser haben das Verhalten des genannten Körpers gegen schweflige Säure, gegen salpetrige Säure, gegen Jodmethyl und gegen Formaldehyd studiert. Es werden zunächst einige Verbesserungen betreffs der Darstellung des Dimethylanilinoxyds und seines Chlorhydrates angegeben. Um den Kristallisationsprozeß des Chlorhydrates zu beschleunigen, empfiehlt es sich, die auf dem Wasserbade stark eingedampfte, noch überschüssige HCl enthaltende Lösung im luftverdünnten Raume bei 80° von den letzten Anteilen Wasser zu befreien und den noch heißen Gefäßinhalt mit dem gleichen Volumen heißem, absolutem Alkohol zu versetzen. Bezüglich der Darstellung des Dimethylanilinoxyds wird noch hinzugefügt, daß man an Zeit gewinnen kann, wenn man die Lösung des im Mörser mit feuchtem Silberoxyd verriebenen und von AgCl getrennten salzsauren Salzes auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme bis zur Sirupkonsistenz einengt. Läßt man schweflige Säure bei 0° auf eine wässerige Lösung von Dimethylanilinoxyd einwirken, so erhält man, selbst bei starker Verdünnung, folgende Substanzen: etwa 22 Proz. Dimethylanilin, etwa 60 Proz. Dimethylanilin-o-sulfosäure, etwa 20 Proz. Dimethylanilin-p-sulfosäure, 0,6 Proz. Dimethylamido-o-phenol und geringe Mengen von Dimethylamido-o-phenolsulfosäure. Beim Einleiten von SO_2 in die auf 0° abgekühlte Lösung des Dimethylanilinoxyds scheidet sich sofort ein grünliches Öl ab. Nach dem Sättigen läßt man dann die Flüssigkeit in einem gut verkorkten Gefäß zwei Tage stehen und destilliert nach dem Zufügen von Schwefelsäure unter gleichzeitigem Durchleiten von CO_2, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden ist (Destillat I). Die rückständige Flüssigkeit wird hierauf mit Ätzbaryt alkalisiert und das Dimethylanilin sowie Dimethyl-o-amidophenol mit Wasserdampf abdestilliert (Destillat II). Beide Destillate enthalten das Dimethylanilin, das zweite Destillat außerdem das *Dimethyl-o-amidophenol*, $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4N(CH_3)_2$, das man dem Ätherextrakt von II durch Schütteln mit Natronlauge entzieht. Die in dem Kolben nach der zweiten Destillation verbleibende Flüssigkeit wird bei

[1]) Ber. 32, 1882—1903.

Siedetemperatur mit CO_2 behandelt, vom Baryumcarbonat getrennt und das Filtrat nach dem Eindunsten bei 135 bis 140° getrocknet. Man zieht dann zweimal mit kochendem Alkohol aus. Der in Alkohol unlösliche Teil der Baryumsalze enthält die *Dimethylanilin-p-sulfosäure*, $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O$, während in dem alkohollöslichen Anteil die *Dimethylanilin-o-sulfosäure* als Baryumsalz enthalten ist. Läßt man salpetrige Säure auf Dimethylanilinoxyd einwirken, so entstehen 55 Proz. p-Nitrodimethylanilin, 55 Proz. o-Nitrodimethylanilin, kaum 1 Proz. p-Nitrosodimethylanilin und etwa 1 Proz. Tetramethylbenzidin. Dimethylanilinoxyd wurde zu diesem Zwecke in salzsaurer Lösung bei 0° unter fortwährendem Rühren mit Natriumnitrit behandelt. Der unlösliche Körper, der sich hierbei bildet, besteht aus fast reinem *p-Nitrodimethylanilin* (Schmelzp. 162,5°). Die Mutterlauge, in der die Säure ein wenig abgestumpft ist, wird hierauf wiederholt ausgeäthert. Nach Abdunsten des Ätherextraktes resultiert *o-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}N_2O_2$. Dasselbe, welches inzwischen auch von anderer Seite beschrieben worden ist, bildet ein leicht bewegliches, orangegelbes Öl, das bei 151 bis 153° bei 30 bis 33 mm siedet und bei — 20° zu gelbroten Kristallen zu erstarren beginnt. Sein *Chlorhydrat*, $C_8H_{10}N_2O_2 . HCl$, bildet schneeweiße, glasglänzende Nadeln, deren Dissoziationspunkt bei 173 bis 174° liegt. Durch Alkalisieren und nachheriges Ausäthern der vom o-Nitrodimethylanilin befreiten Mutterlauge erhält man ein Gemisch zweier Substanzen, die sich durch kochenden Methylalkohol trennen lassen. Der in diesem Lösungsmittel unlösliche Bestandteil ist *Tetramethylbenzidin*, $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N . C_6H_4 . C_6H_4N(CH_3)_2$. Dasselbe konnte nach wiederholter Reinigung in Form weißer, glänzender Nadeln vom Schmelzp. 193,5° isoliert werden. Der oben erwähnte methylalkohollösliche Bestandteil wurde als *p-Nitrosodimethylanilin* (Schmelzp. 85°) identifiziert. Aus der Wechselwirkung zwischen Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl ergaben sich Dimethylanilin nebst Jodhydrat, Trimethylphenylammoniumjodid, Dimethylanilinoxydsesquijodid und Formaldehyd. Das primäre Einwirkungsprodukt, das Phenyldimethyloxymethylammoniumjodid, $C_6H_5N(CH_3)_2(OCH_3)J$, konnte nicht gefaßt werden, es scheint sehr leicht in Formaldehyd und jodwasserstoffsaures Dimethylanilin zu zerfallen. Der Formaldehyd läßt sich mit p-Nitrophenylhydrazin leicht isolieren. Dimethylanilinjodhydrat zerlegt sich mit noch unverändertem Dimethylanilinoxyd unter Bildung freien Jods, das mit Dimethylanilinoxyd dann das Sesquijodid liefert. Läßt man Dimethylanilinoxyd, das mit absolutem Alkohol und Jodmethyl versetzt ist, zwei Tage

stehen und vermehrt die Kristallabscheidung durch Ätherzusatz, so besteht die Ausscheidung aus einem Gemisch von *Phenyltrimethylammoniumjodid* (Zersetzungsp. 228 bis 229°) und Dimethylanilinoxydsesquijodid. Durch Chloroform, dem wenig Äther zugefügt ist, geht letzteres in Lösung und läßt sich aus dieser durch Ätherzusatz abscheiden. Es bildet das *Dimethylanilinoxydsesquijodid*, $\left[\underset{O}{C_6H_5\ddot{N}(CH_3)_2}\right]_2J_3$, permanganatähnliche Kristalle vom Schmelzp. 101°. Das genannte Sesquijodid kann auch durch Zusatz einer ätherischen Jodlösung zur absolut alkoholischen Lösung des Dimethylanilinoxyds bereitet werden. Die Reaktion zwischen Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd, die Verfasser gleichfalls studierten, scheint auch hier zunächst zu einem Anlagerungsprodukt, $C_6H_5N(CH_3)_2.OH.CHO$, zu führen, das jedoch nicht isoliert werden konnte, da es in Ameisensäure und Dimethylanilin zerfällt. Zum Beweise, daß das aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure entstehende Öl das Orthonitrodimethylanilin darstellt, haben Verfasser letzteres auch synthetisch aus o-Nitranilin und Jodmethyl bereitet und fanden hierbei die obigen Angaben bestätigt. *Tr.*

Paul Ehrlich u. Franz Sachs. Über Kondensationen von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten[1]. — Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid, die man vorher zum Sieden erhitzt hatte, 1 ccm 33 proz. NaOH, so erhält man orangerote Kristalle von *4-Dimethylamidophenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $C_{16}H_{15}N_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.N:C(CN).C_6H_5$. Orangerote Nadeln. Schmelzp. 90°. Wird nach dem Hinzufügen des Alkalis zu lange erhitzt, oder ist die Menge desselben zu groß, so entsteht noch ein zweiter farbloser Körper von der Formel $C_{14}H_{11}NO_2$, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Das Chlorhydrat dieses basischen Körpers schmilzt bei 238°. Das orangefarbene Kondensationsprodukt spaltet sich mit Säuren in Dimethyl-p-phenylendiamin und Benzoylcyanid. Nitrosodiäthylanilin und Benzylcyanid geben *4-Diäthylamidophenyl-μ-cyanazomethinphenyl*, $C_{18}H_{19}N_3$. Zur Darstellung dieses Körpers löst man Nitrosodiäthylanilinchlorhydrat in Alkohol, fügt Natronlauge hinzu, filtriert vom Kochsalz und gibt zu der erhitzten Lösung Benzylcyanid. Scharlachrot gefärbte, goldglänzende Nädelchen. Schmelzp. 112°. Durch Salzsäure wird dieser Körper gespalten, beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen farblose

[1]) Ber. 32, 2341—2346.

Kristalle vom Schmelzp. 172°. Nitrosodiäthylanilin und p-Nitrobenzylcyanid geben *4-Diäthylamidophenyl-μ-cyanazomethin-4-nitrophenyl*, $C_{18}H_{18}N_4O_2$, stahlblau glänzende, grünlich reflektierende Nädelchen. Schmelzp. 152°. Die entsprechende Verbindung des Nitrosodimethylanilins ist dunkelbraun, sintert bei 168°, schmilzt bei 176°, das Kondensationsprodukt von p-Nitrobenzylcyanid und p-Nitrosomonomethylanilin bildet braunviolettte, glitzernde Kristalle vom Schmelzp. 186°. *Tr.*

A. Trillat. Einwirkung von salpetriger Säure auf die Leukobase, $C_{18}H_{24}N_2$ [1]). — Bekanntlich läßt sich im Dimethylanilin nur die p-Stellung durch die Nitrosogruppe ersetzen. Als Verfasser die Base von der Formel $CHCH_3[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit bei etwa — 8° behandelte, erhielt er einen kristallinischen, gelben Körper vom Schmelzp. 163 bis 164°, der keine Reaktionen eines Nitrosokörpers zeigte und sich vielmehr als *p-Nitrodimethylanilin* erwies. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan hatte somit eine Spaltung des Moleküls an der Äthylidengruppe bewirkt und außerdem zu einem Nitroprodukt geführt. *Tr.*

Joh. Pinnow. Zur Darstellung des α-Dinitrodimethylanilins [2]). — Es wird darauf hingewiesen, daß bei der Nitrierung von Dimethylanilin in der vom Dinitrodimethylanilin abgesaugten Lösung noch *o-Nitrodimethylanilin*, $C_8H_{10}N_2O_2$, enthalten ist, das man als rotes Öl isolieren kann. Das *Pikrat* dieser Base, $C_8H_{10}N_2O_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, bildet feine, hellgelbe Prismen bezw. Nadeln vom Schmelzp. 102 bis 103,5°. Bei der Reduktion der Base mit Zinn und Salzsäure entstand *o-Amidodimethylanilin*, $C_8H_{12}N_2$, das von einem nebenher entstehenden chlorhaltigen Körper und N-Methylbenzimidazol durch Kristallisation des Chlorhydrates getrennt wird. Die Base bildet ein farbloses, nach Menthol riechendes Öl, das bei 751,5 mm bei 217,5° siedet und durch Eisenchlorid kirschrot gefärbt wird. *Chlorhydrat*, $C_8H_{12}N_2 . 2HCl$. Weiße Prismen, die bei 184 bis 186° unter Schwärzung und Aufschäumen schmelzen. *Pikrat*, $C_8H_{12}N_2 . C_6H_3N_3O_7$. Hochgelbe, lange, rhomboidische Tafeln, die unter Dunkelfärbung bei 138 bis 140° schmelzen. *o-Acetylamidodimethylanilin*, $C_{10}H_{14}N_2O$, entsteht, wenn man zur Lösung der Base in Eisessig Acetanhydrid fügt und dann mit Ammoniak fällt. Feine, lanzettförmige Nadeln (aus Ligroin).

[1]) Compt. rend. 129, 1242—1243. — [2]) Ber. 32, 1666—1669; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1616.

Schmelzp. 72 bis 73°. Erhitzt man das Acetylderivat mit der doppelten Menge Acetanhydrid auf 160°, so erhält man N-α-Dimethylbenzimidazol. *Tr.*

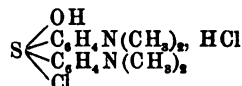
Edgar Wedekind und J. Gonswa. Über die Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Dimethylanilin und Diphenylamin[1]). — Schüttelt man Dimethylanilin mit p-Nitrobenzylchlorid tüchtig und läßt dann mehrere Monate stehen, so resultiert ein Kristallmagma, das, durch Dekantieren und wiederholtes Auswaschen mit Äther von anhaftendem Öl befreit, aus Alkohol durch Ätherzusatz Kriställchen von *p-Nitrobenzylphenyldimethylammoniumchlorid*, $C_{15}H_{17}N_2O_2Cl$, liefert. Beim langsamen Kristallisieren aus Alkohol erhält man das Chlorid in vierseitigen Tafeln vom Schmelzp. 118 bis 120°, die in warmem Wasser, Alkohol, Aceton sich leicht lösen, in Äther aber unlöslich sind. Erwärmt man das Gemisch von Dimethylanilin und p-Nitrobenzylchlorid über freier Flamme, so entsteht eine violette, pechartige Masse, ein Gemisch eines wasserlöslichen und wasserunlöslichen Produktes. Ersteres wurde nach dem Abdestillieren des überschüssigen Dimethylanilins mit Hilfe des Chlorzinkdoppelsalzes als *Methylviolett* erkannt. Das wasserunlösliche Produkt ist eine Base von der Formel $C_{23}H_{25}N_3O_3$, die wahrscheinlich das *p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinol*, $NO_2.C_6H_4.C(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, darstellt. Die Base bildet eine hellgelbe, mitunter kristallinisch aussehende Substanz, die zwischen 100 und 105° schmilzt und sich von der von O. Fischer dargestellten Farbbase durch ihre vollständige Unlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Das *Pikrat*, $C_{30}H_{29}N_6O_{10}Cl_3$, erhält man mit 1 Mol. $CHCl_3$ als wenig beständiges, intensiv grün gefärbtes Salz, wenn man das in Aceton-Alkohol gefällte Salz in Chloroform löst und mit Äther-Ligroin fällt. Auch durch Einwirkung von p-Nitrobenzylchlorid auf Diäthylanilin entsteht ein violettroter Farbstoff. Erhitzt man ein inniges Gemisch von p-Nitrobenzylchlorid und Diphenylamin über freier Flamme bis zum Eintritt der Reaktion, so entsteht eine kompakte Masse, die, mittels Wasserdampf von unveränderten Agenzien befreit und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, *Diphenylaminblau* liefert. Nebenbei entsteht ein grünblaues Pulver, das Chlorhydrat einer Base. Die Substanz schmilzt zwischen 180 bis 200°, doch konnte die Konstitution derselben nicht ermittelt werden. Es war anzunehmen, daß in dieser Substanz ein einfacheres Kondensationsprodukt des Diphenylamins mit p-Nitrobenzylchlorid vorliegen könnte, es wurden deshalb die

---

[1]) Ann. Chem. 307, 283—293.

Komponenten mit wasserfreiem $FeCl_3$ einer gelinderen Reaktion unterworfen, es entstand hierbei ein grünlicher Körper mit ähnlichem Schmelzpunkt (180 bis 200°). Die Analysen deuten auf geringeren Kohlenstoff- und höheren Stickstoffgehalt als bei obigem Körper. Auch Nitrosodiphenylamin reagiert mit p-Nitrobenzylchlorid glatt unter Bildung von Diphenylaminblau, da das Nitrosyl abgespalten wird. *Tr.*

A. Michaelis und P. Schindler. Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf Dimethylanilin und Diäthylanilin [1]. — Durch eine frühere Mitteilung [2] hat sich ergeben, daß Thionylchlorid und Dimethylanilin Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfonchlorid geben, so daß Thionylchlorid gleichsam wie ein Gemisch von SCl_2 und SO_2Cl_2 reagiert hat. Verfasser haben bei dieser Reaktion die Versuchsbedingungen abgeändert, indem sie beide Substanzen sehr stark mit Petroläther verdünnten und durch eine Kältemischung abgekühlt, aufeinander reagieren ließen. Es schieden sich hierbei Kristalle von der Formel $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + SOCl_2$ ab, die beim Zersetzen mit Eiswasser neben viel salzsaurem Dimethylanilin hauptsächlich Dimethylanilinsulfinsäure gaben, während Wasser von gewöhnlicher Temperatur Thiodimethylanilin und Dimethylanilinsulfonsäure liefert. Die Konstitutionsformel des roten, wenig beständigen *Körpers*, $2\,C_6H_5N(CH_3)_2 + SOCl_2$ dürfte sich am besten durch beistehende Formel ausdrücken lassen:



Er schmilzt schon bei 100° unter Zersetzung, indem schon bei 80° die rote Farbe in eine grüne übergeht. Zersetzt man den roten Körper mit Eiswasser, so erhält man eine farblose, nach SO_2 riechende Flüssigkeit und ein schön gelbes, amorphes Pulver. Die Untersuchung der Lösung ergab, als letztere in eine abgekühlte Sodalösung filtriert wurde, Dimethylanilin, etwas Thiodimethylanilin (Schmelzp. 126°) und *dimethylanilinsulfinsaures Natrium*, $C_8H_{10}N.SO_2Na$. Glänzende Blättchen, das entsprechende *Kaliumsalz*, $C_6H_4N(CH_3)_2(SO_2K)$, bildet große, rhombische Tafeln. Der gelbe Körper, der neben der Sulfinsäure sich bildet, entspricht in seiner Zusammensetzung der Dimethylanilinsulfinsäure, schmilzt bei 126°, gibt an der Luft sowie im Exsiccator SO_2 ab und zerfällt beim Kochen mit Wasser in SO_2, Dimethylanilin und Thionyl-

[1]) Ann. Chem. 310, 137—155. — [2]) Ber. 23, 553; JB. f. 1890, S. 981.

dimethylanilin. Beim Kochen mit Alkali scheidet sich Dimethylanilin ab und dimethylanilinsulfinsaures Alkali sowie schwefligsaures Kali gehen in Lösung. Die Konstitution des gelben Körpers konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Aus dimethylanilinsulfinsaurem Natrium und Bromäthyl bei längerem Erhitzen in alkoholischer Lösung entstand das *Dimethylamidophenyläthylsulfon*, $C_{10}H_{15}NSO_2 = (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2.C_2H_5$. Glänzende, farblose Blättchen, Schmelzp. 116°, dessen salzsaures Salz, $C_{10}H_{15}NSO_2.HCl$, farblose Kristalle vom Schmelzp. 139 bis 140° bildet. Analog dem Äthylsulfon wurde das *Dimethylamidophenylmethylsulfon*, $C_9H_{13}NSO_2$, bereitet, das man in Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167° erhält. Das bei Einwirkung von starken Säuren auf Dimethylanilinsulfinsäure neben SO_2 gebildete *Thionyldimethylanilin*, $C_{16}H_{20}N_2SO = SO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, besteht aus farblosen Kristallen vom Schmelzp. 151 bis 152°, die beim Kochen mit verdünnter HCl in SO_2 und Dimethylanilin zerfallen. Durch Natrium wird es zu Thiodimethylanilin (Schmelzp. 126°) reduziert. Das *salzsaure Thionyldimethylanilin*, $C_{16}H_{20}N_2SO.2HCl$, bildet feine Nadeln, Schmelzp. 174°, das *Platinsalz*, $C_{16}H_{20}N_2SO.H_2PtCl_6 + 8H_2O$, einen bräunlichgelben, kristallinischen Niederschlag bezw. einen dunkleren Niederschlag mit $2H_2O$. Thionyldimethylanilin bildet mit 1 bezw. 2 Mol. Pikrinsäure *Pikrate*. Ersteres besteht aus bräunlichen Warzen vom Schmelzp. 119°, letzteres aus gelben Nadeln vom Schmelzp. 155 bis 156°. Diäthylanilin und Thionylchlorid geben, wenn man in der oben angedeuteten Weise verfährt, eine schöne rote *Verbindung*, $2C_6H_5N(C_2H_5)_2 + SOCl_2$. Das hieraus gewonnene *diäthylanilinsulfinsaure Natrium*, $C_{10}H_{14}NSO_2Na$, bildet farblose Kriställchen, das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{14}NSO_2K$, farblose Kristalle. *Thionyldiäthylanilin*, $C_{20}H_{28}N_2SO$. Glänzende, farblose Kriställchen. Schmelzp. 128 bis 129°. Sein *Platinsalz*, $C_{20}H_{28}N_2SO.H_2PtCl_6 + 8H_2O$, ist ein bräunlichgelber Niederschlag. *Tr.*

R. Gnehm und H. Werdenberg. Über Sulfosäuren und einige andere Derivate des Diphenylamins[1]. — Als Verfasser reines Diphenylamin unter den verschiedensten Bedingungen sulfurierte, entstand immer als Hauptprodukt die Disulfonsäure und mißlang das Ausfindigmachen eines geeigneten Sulfurierungsverfahrens, das zur Monosulfonsäure geführt hätte. *Acetyldiphenylaminmonosulfosäure* erhält man, wenn man in ein mit Eis gekühltes Gemisch von Oleum (20 Proz. SO_3) und P_2O_5 Acetyldiphenyl-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1027—1030, 1051—1055.

amin einträgt, dann auf 46° erwärmt und in bekannter Weise das Reaktionsgemisch verarbeitet. Das Baryumsalz, $C_{28}H_{24}N_2S_2O_8Ba$, bildet eine nicht kristallinische, an der Luft zerfließliche Masse. Um die *Diphenylaminmonosulfosäure* zu erhalten, braucht man die Acetylverbindung nicht erst zu isolieren, sondern man kann das erwähnte Sulfurierungsgemisch benutzen, das aus Acetylsulfonsäure, wenig Diphenylaminsulfonsäure und Acetyldiphenylamin besteht. Um die Acetylsulfonsäure zu verseifen, erhitzt man das Gemisch drei Stunden zum Sieden unter Ersetzung des verdampfenden Wassers und verarbeitet dann das Gemisch auf die Diphenylaminmonosulfosäure. *Baryumsalz*, $C_{24}H_{20}N_2S_2O_6Ba$. Glänzende, schneeweiße Blättchen. *Kupfersalz*, $C_{24}H_{20}N_2S_2O_6Cu + 2H_2O$. Hellblaue, glänzende Blättchen. *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}NSO_3Na$. Blumenkohlartige Gebilde. Mit Formaldehyd in saurer, wässeriger Lösung gab diese Sulfonsäure die Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfonsäure. Die freie *Diphenylaminmonosulfosäure*, $C_{12}H_{11}NSO_3$, erhält man am besten durch Zerlegen des Kupfersalzes mit H_2S. Sie. bildet aus Alkohol glänzende Blättchen. *p-Sulfobenzoldiphenylaminsulfosaures Natrium*, $C_{18}H_{13}N_3S_2O_6Na_2$, entsteht durch Kuppelung von p-Diazobenzolsulfosäure und diphenylaminmonosulfonsaurem Natrium. Violette Blättchen (aus Wasser), die in saurem Bade Wolle und Seide orangegelb färben. *Dinitrophenolazodiphenylaminsulfosaures Natrium*, $C_{18}H_{12}N_5SO_8Na$, aus diazotierter Pikraminsäure und diphenylaminsülfonsaurem Salz in glänzenden, braunen Blättchen beim Aussalzen erhalten. Die Pikraminsäure vermag unter gewissen Bedingungen mit 2 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure Salze zu bilden. Beim Nitrieren von Acetyldiphenylamin in Schwefelsäure entsteht *Acetyldi-p-dinitrodiphenylamin*, $C_{14}H_{11}N_3O_5 = N(COCH_3)(C_6H_4NO_2)_2$. Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp. 164°. Beim Erwärmen mit konzentriertem HCl auf dem Wasserbade entsteht *Di-p-dinitrodiphenylamin*, $C_{12}H_9N_3O_4$. Rötlichgelbe, wollige Nadeln, Schmelzp. 214°. Das durch Reduktion gebildete *Di-p-diamidodiphenylamin* bestand aus bei 155° schmelzenden Blättchen. Mit Nitrierungsgemisch gibt die Acetyldiphenylaminmonosulfosäure eine Nitroverbindung, das Baryumsalz der *Nitrodiphenylaminmonosulfosäure* bildet dunkelrote Kristalle von der Formel $C_{24}H_{18}N_4O_{10}S_2Ba$. Die freie Sulfonsäure läßt sich nicht direkt abscheiden. Bei Abspaltung der Sulfonsäuregruppe entstanden zwei isomere Nitrodiphenylamine, ein Beweis, daß in der nitrierten Säure zwei isomere Nitrokörper vorgelegen hatten. Diphenylaminmonosulfosäure wird sehr leicht durch Nitrierungsgemisch angegriffen, das

Baryumsalz einer Mononitroverbindung, $C_{24}H_{18}N_4S_2O_{10}Ba$, wurde isoliert, nicht aber die freie Nitrosäure. *Diphenylamindisulfosäure* kann man aus Diphenylamin und Monohydrat bei 140° oder mittels Oleum (25 Proz.) darstellen. *Baryumsalz*, $C_{12}H_9NS_2O_6Ba + 2H_2O$. Blumenkohlartige Masse. *Kaliumsalz*, $C_{12}H_9NS_2O_6K_2 + 1^1/_2 H_2O$. Weiße Kristalle. *Kupfersalz*, $C_{12}H_9NS_2O_6Cu + 4H_2O$. Kristalle. Die freie Disulfosäure konnte nicht kristallinisch erhalten werden. Beim Nitrieren mit Nitrierungsgemisch entsteht *Mononitrodiphenylamindisulfosäure*, deren *Baryumsalz*, $C_{12}H_8N_2O_8S_2Ba + 2H_2O$, orangerote Kristalle, deren *Kaliumsalz*, $C_{12}H_8N_2O_8S_2K_2 + 1^1/_2 H_2O$, ein hellgelbes, kristallinisches Pulver bildet. Das Baryumsalz, mit Eisenvitriol und Barythydrat reduziert, gibt das Baryumsalz der Amidosulfosäure, $C_{12}H_{10}N_2S_2O_6Ba$, die in freiem Zustande nicht rein erhalten werden konnte. *Tr.*

R. Gnehm. Berichtigung [1]). — Die in der Arbeit über Sulfonsäuren und einige Derivate des Diphenylamins knapp angedeutete Darstellungsweise der *Triphenyltriamidotriphenylmethantrisulfosäure* macht eine kleine Ergänzung nötig. Dieser Körper bildet sich durch Erwärmen von 3 Mol. Diphenylaminmonosulfosäure mit 1 Mol. Formaldehyd in saurer, wässeriger Lösung unter Anwendung von nur soviel Oxydationsmittel, daß eine weitergehende Oxydation des Körpers zu Farbstoff möglichst vermieden wird. *Tr.*

Felix Schneider. Notiz über p-Dioxydiphenylamin [2]). — Dasselbe bildet sich, wenn man Hydrochinon mit Chlorammonium und Natronlauge (40° Bé) im Rohr erst auf 160°, dann auf 180° erhitzt. Der salzsaure Auszug der Reaktionsmasse wird durch Ausäthern von Hydrochinon befreit und die Base dann mit Natriumacetat gefällt. Das aus Wasser umkristallisierte *p-Dioxydiphenylamin*, $C_{12}H_{11}NO_2$, schmilzt bei 174,5° und löst sich in NaOH mit tiefblauer Färbung. Das Produkt wurde auch aus p-Amidophenol, Hydrochinon und Chlorcalcium durch Erhitzen dargestellt. In Säuren ist es leicht löslich, von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit blauer Farbe gelöst, die beim Verdünnen mit Wasser in Braun umschlägt. In Benzol wird es durch HgO zu Indophenol oxydiert. Mit Schwefel verschmolzen, entsteht ein schwarzbraunes, in Alkalien mit blauer Farbe lösliches Produkt. Erhitzt man p-Dioxydiphenylamin mit Acetanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 auf dem Wasserbade, so entsteht *Triacetyldioxydiphenylamin*, $C_{18}H_{17}NO_5 = CH_3CO.N.(C_6H_4O.COCH_3)_2$. Schmelzp. 128,5°. Analoge Versuche, ob Amidooxydi-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1128. — [2]) Ber. 32, 689—691.

phenylamin sich aus p-Phenylendiamin, Hydrochinon und einem wasserentziehenden Mittel darstellen läßt, haben zwar zu einem Reaktionsprodukte geführt, doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen. *Tr.*

Karl Garzarolli Thurnlackh. Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Benzylidenanilin [1]). — Läßt man Benzylidenanilin und Acetylchlorid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entsteht ein gelbgefärbtes, kristallinisches Pulver, das als Additionsprodukt von $C_6H_5N:CHC_6H_5$ und Acetylchlorid zu betrachten ist und durch Kochen mit 96 proz. Alkohol in Säureanilid, Benzaldehyd und HCl sich zerlegen läßt. Benzoylchlorid verhält sich dem Acetylchlorid analog, nur ist der anfänglich gebildete, gelbgefärbte Körper viel zersetzlicher, als die entsprechende Acetylchloridverbindung. Verfasser geben den Additionsprodukten die nachstehende Konstitutionsformel:



$C_6H_5N\,.\,CH\,.\,C_6H_5$



R.CO Cl. *Tr.*

Corrado Bertini. Studie über Benzalanilacetessigester [2]). — Verfasser beschreibt zunächst das *Dibenzalacetonanilin*, $C_{23}H_{21}NO = C_6H_5CH:CH.CO.CH_2.CH(NHC_6H_5).C_6H_5$. Entsteht aus Dibenzylidenaceton und Anilin, wenn man die Mischung einige Tage stehen läßt. Gelbe, glänzende Kristalle, Schmelzp. 129 bis 130°. Als Verfasser das *Oxim* des *Benzalanilacetessigesters* direkt darstellen wollte, trat Hydrolyse unter Spaltung des Oxims ein und führte dies zu keinem einheitlichen Produkte. Das Oxim wurde deshalb durch Umsetzung des Oxims vom Acetessigester mit Benzalanilin gewonnen und entstanden hierbei zwei isomere Formen. Löst man Hydroxylaminchlorhydrat (7 g) in wenig kaltem Wasser, fügt Anilin (9,3 g) und 13 g Acetessigester hinzu und gibt nach einstündigem Stehen 10,6 g Benzaldehyd und 4 g 10 proz. NaOH hinzu, so bildet sich ein gelbes Öl, welches beim Stehen fest wird. Löst man das Oxim rasch in Alkohol durch Erhitzen über freiem Feuer, so erhält man ein bei 136 bis 137° schmelzendes *Oxim* in weißen Kristallen von der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_3$. Durch Behandlung des rohen Oxims, wie es anfangs sich bildet, mit kaltem Alkohol erhält man ein vermutlich isomeres *Oxim*, $C_{19}H_{22}N_2O_3$, vom Schmelzp. 153°, das mit Essigsäureanhydrid ein bei 114° schmelzendes *Acetylderivat*, $C_{21}H_{24}N_2O_4$, liefert. Ein *Phenylhydrazon* vom *Benzalanilacetessigester*, $C_{25}H_{27}N_3O_2$, erhielt Verfasser durch Umsetzung von Benzalanilin mit dem Phenylhydrazon des

[1]) Ber. 32, 2277—2279. — [2]) Gazz. chim. ital. 29, II, 22—35.

Acetessigesters. Aus kalter Chloroformlösung mit Ligroin ausgefällt, erhält man es als weißes Pulver vom Schmelzp. 79 bis 80°. Aus der Mutterlauge erhält man ein zweites Phenylhydrazon, $C_{25}H_{27}N_3O_2$, vom Schmelzp. 138 bis 139°, das vermutlich ein Stereoisomeres des ersten ist. Als Benzalanilacetessigester mit Eisessig, der mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt war, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt wurde und nach erneutem Zusatz von Alkohol nochmals erhitzt wurde und die Lösung dann stehen blieb, entstand eine *Verbindung* $C_{32}H_{30}N_2O_2$, vom Schmelzp. 155 bis 156°. Dieser Körper addiert Brom und Jod, ist vermutlich ein m-Diazin, dessen Entstehung nach Verfasser aus Acetessigester ($C_6H_{10}O_3$) und Benzalanilin ($C_{13}H_{11}N$) erfolgen könnte. $C_6H_{10}O_3 + 2\,C_{13}H_{11}N = H_2O + C_{32}H_{30}N_2O_2$. Der rohe Benzalanilacetessigester ging beim Aufbewahren in *Diphenyldihydrolutidindicarbonsäureester*, $C_{25}H_{27}NO_4$, vom Schmelzp. 156 bis 157° über, der schon von Lachowicz beschrieben ist. Destilliert man Benzalanilacetessigester, so erhält man neben Acetessigester den bei 234° schmelzenden symmetrischen Diphenylharnstoff. *Tr.*

E. Nägeli. Darstellung des Diphenylmethylenanilins [1]. — Das *Diphenylmethylenanilin* oder *Benzophenonphenylimin*, $C_{19}H_{15}N = (C_6H_5)_2C:N.C_6H_5$, erhält man leicht, wenn man 3,5 Tle. Benzophenon, 7 Tle. Anilin und 1 Tl. geschmolzenes und gut pulverisiertes Natriumsulfat 18 bis 20 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird nach Trennung vom Natriumsulfat destilliert. Der Hauptanteil geht bei 356 bis 358° über. Der Körper schmilzt bei 98 bis 100° und ist nach einer Kristallisation rein. Die Ausbeute ist 60 Proz. der Theorie. *Tr.*

A. Trillat. Über das unsymmetrische Tetramethyldiamidodiphenyläthan [2]. — Läßt man auf Dimethylanilin Acetaldehyd bei Gegenwart einer Säure einwirken, so ist es unmöglich, ein bestimmtes Reaktionsprodukt zu fassen. Als Verfasser an Stelle von reinem Acetaldehyd eine Mischung von Alkohol und Acetal, die man durch Oxydation von Äthylalkohol mit Kaliumbichromat erhält, mit Dimethylanilin bei Anwesenheit von Schwefelsäure einige Tage auf niedere Temperatur in einer verschlossenen Flasche erhitzte, erhielt er das *Tetramethyldiamidodiphenyläthan* (α), $C_{18}H_{24}N_2 = CH_3CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, in Form von weißen Blättern vom Schmelzp. 68 bis 69°. Das *Platinsalz*, $C_{18}H_{24}N_2 . 2HCl.PtCl_4$, bildet kleine, orange gefärbte Prismen, die bei 210

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 785—786. — [2]) Compt. rend. 128, 1113—1115.

bis 211° unter Zersetzung schmelzen. Oxydiert man die Base in essigsaurer Lösung mit der theoretischen Menge Bleidioxyd, indem man die Temperatur von 5° nicht überschreiten läßt, zersetzt das Bleisalz mit Natriumsulfat und entfernt die letzten Bleispuren durch Erhitzen mit Natronlauge, so erhält man das *Oxydationsprodukt*, $C_{18}H_{24}N_2O = CH_3C.OH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, als amorphes Pulver, das in Essigsäure mit schön blauer Farbe sich löst. Dieses Produkt kann als Zwischenprodukt von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Malachitgrün betrachtet werden. *Tr.*

A. Trillat. Über einige Derivate des unsymmetrischen Tetramethyldiamidodiphenyläthans[1]). — Verfasser beschreibt von der durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Dimethylanilin gewonnenen Leukobase, $CH_3CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, folgende Derivate: *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{24}N_2.2HCl$, weißes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 225° unter Zersetzung. *Sulfat*, $C_{18}H_{24}N_2.2H_2SO_4$, hygroskopische Kristalle. Schmelzp. 188 bis 189°. *Acetat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_4O_2$, lange Nadeln, die sich an der Luft röten. *Bromäthylat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5Br$, weißer Körper. Schmelzp. 224 bis 225°. *Jodäthylat*, $C_{18}H_{24}N_2.2C_2H_5J$. Schmelzp. 228 bis 230°. In essigsaurer Lösung gibt die Base, mit Brom, bezw. Jod behandelt, die *Verbindungen* $C_{18}H_{21}Br_3N_2$ und $C_{18}H_{21}J_3N_2$, die wenig beständig sind und schon bei Wasserbadtemperatur Brom oder Jod abspalten. In essigsaurer Lösung liefert die Base mit rauchender Salpetersäure den *Dinitrokörper*, $C_{18}H_{22}N_2(NO_2)_2$, der prismatische Kristalle vom Schmelzp. 195 bis 196° bildet. Mit salpetriger Säure entsteht kein Nitrosokörper, sondern das bei 163 bis 164° schmelzende p-Nitrodimethylanilin. Im allgemeinen gleicht die Leukobase in vielem dem entsprechenden Methanderivate, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, daß sie keine Farbstoffe bildet. *Tr.*

C. Paal und H. Apitzsch. Zur Kenntnis der Nitrosacylamine[2]). — Verfasser berichten über das Verhalten des Benzylnitrosacetamids gegen primäre Alkohole und Basen. *Benzylnitrosacetamid*, $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5CH_2.N(NO)COCH_3$, erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung des Benzylacetamids und Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser. Öl. Ausbeute quantitativ. Durch Alkohole und Amine tritt folgender Zerfall ein: $C_6H_5CH_2.N(NO)COCH_3 + R.OH = C_6H_5.CH_2.OR + N_2 + CH_3COOH$ und $C_6H_5CH_2.N(NO)COCH_3 + R.NH_2 = C_6H_5CH_2.NHR + N_2 + CH_3COOH$. Siedender Äthylalkohol

[1]) Compt. rend. 128, 1404—1406. — [2]) Ber. 32, 78—80.

wirkt nur langsam auf das Benzylnitrosacetamid ein, rascher erfolgt die Umsetzung bei Anwesenheit von K_2CO_3. Es entsteht *Benzyläthyläther*, $C_9H_{12}O$, als farblose, bei 185° siedende Flüssigkeit. Propylalkohol liefert den bei 196° siedenden *Benzyl-n-propyläther*, $C_{10}H_{14}O$. Allylamin gibt mit dem Nitrosokörper in Äther das *Benzylallylamin*, $C_{10}H_{13}N$, das, nicht völlig rein, bei 205 bis 208° siedet. *Tr.*

William Jackson Pope und Alfred William Harvey. Homogenität von d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat [1]. — Verfasser mischten inaktives α-Phenäthylamin in heißer Acetonlösung mit Reychlers d-Camphersulfonsäure und erhielten nach dem Umkristallisieren aus Aceton ein *d-l-α-Phenäthylamin-d-camphersulfonat*, $C_{18}H_{27}O_4NS = C_6H_5.CH(CH_3).NH_2.C_{10}H_{15}O.SO_3H$. Farblose Platten. Schmelzp. 141 bis 143°. $[M]_D = +51{,}5°$ in wässeriger Lösung. Ammonium-d-camphersulfonat hat $[M]_D = +51{,}7°$, es scheint daher das obige Salz zu der Klasse der von Ladenburg entdeckten „partiell racemischen" Substanzen zu zählen. *Inaktives α-Phenäthylaminplatinchlorid*, $C_{16}H_{24}NCl_6Pt = (CHC_6H_5.CH_3.NH_2)_2H_2PtCl_6$. Dasselbe Platinsalz geben sowohl das d-Camphersulfonat als auch das Chlorhydrat der Base. Goldgelbe Schuppen. Schmelzp. 213 bis 214°. *Tr.*

Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer. Über die Butylbenzylamine [2]. — Bezüglich des *Isobutylbenzylamins*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5CH_2.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$, bestätigen Verfasser die Angaben von Zaunschirm. Das Chlorhydrat bildet Nadeln vom Schmelzp. 175°, das Goldsalz gelbe Blättchen. Schmelzp. 190°. *n-Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5CH_2.NH.CH_2CH_2CH_2.CH_3$, entsteht, wenn man die Lösung von n-Butylamin in Wasser mit Benzaldehyd schüttelt und das Reaktionsprodukt in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam reduziert. Die freie Base bildet ein Öl. Siedep. 226 bis 230° bei 715 mm. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{17}N.HCl$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 241°. *Goldsalz*, $C_{11}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp. 155°. *Platinsalz*, rotbraunes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 90°. *Sekundäres Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5CH_2.NH[CH.(CH_3)CH_2CH_3]$. Aus Benzaldehyd und sekundärem Butylamin entsteht Benzyliden-sek.-butylamin (Öl, Siedep. 216 bis 220°), das bei der Reduktion die obige Verbindung liefert. Dieselbe bildet ein basisches Öl vom Siedep. 218 bis 225°. *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{17}N.HCl$. Kristallinisches Pulver.

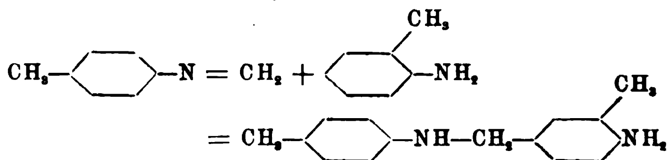
---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1110—1111. — [2]) Ann. Chem. 310, 225—229.

Schmelzp. 180°. *Goldsalz*, $C_{11}H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Gelbes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 185°. *Platinsalz*, Öl. *Tertiäres Butylbenzylamin*, $C_{11}H_{17}N = C_6H_5CH_2.NH.C(CH_3)_3$, entsteht bei Einwirkung von Trimethylcarbinoljodid auf Benzylamin in geringer Menge (etwa 2 Proz.). Man reinigt das Amin mittels der Nitrosoverbindung. Zu diesem Zwecke setzt man das Jodhydrat mit AgCl ins Chlorhydrat um, säuert mit HCl an und fügt Natriumnitrit hinzu. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als Öl ab, man übergießt sie mit konzentrierter HCl und leitet bei Wasserbadwärme HCl-Gas ein. Beim Eindunsten erhält man schließlich das *Chorhydrat* des Amins, $C_{11}H_{17}N.HCl$, als weißes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 228°. Das freie Amin bildet ein farbloses Öl, das rotbraune *Platinsalz* schmilzt bei 221°, das gelbe, mikrokristallinische Goldsalz bei 225°. *Tr.*

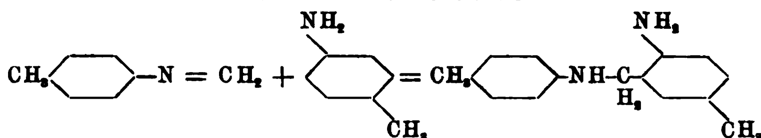
Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzylanilinsulfosäuren und ihren Homologen. [D. R.-P. Nr. 103859][1]. — Die aus dem o- und p-Nitrobenzylanilin oder deren Homologen durch Behandlung mit rauchender oder auch konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme erhaltenen Sulfosäuren sind gelbliche, kristallinische Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien mit gelber Farbe löslich. Sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig und liefern bei der Oxydation Nitrobenzaldehyde. Dargestellt wurden die *Sulfosäuren* des *o-* und *p-Nitrobenzylanilins*, *o-* und *p-Nitrobenzyl-o-toluidins*, *o-* und *p-Nitrobenzyl-p-toluidins*, *o-* und *p-Nitrobenzylxylidins*. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von Homologen des p-Amidobenzylanilins. [D. R.-P. Nr. 104230][2]. — Um unsymmetrische *Homologe des p-Amidobenzylanilins* zu erhalten, läßt man die Anhydroformaldehydverbindung des p-Toluidins nach dem Verfahren des Patentes Nr. 87904[3] auf ein anderes aromatisches Amin mit freier p-Stellung bei Gegenwart von salzsaurem Amin in der Kälte einwirken.



[1]) Patentbl. 20, 552; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1646. — [2]) Patentbl. 20, 626. — [3]) Daselbst 17, 563.

Durchgeführt wurde das Verfahren mit Anilin und o-Toluidin. Der mit Anilin gebildete Körper: *Amidobenzyl-p-toluidin*, ein gelbes, dickflüssiges, in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösliches Öl, gibt, mit Schwefel erhitzt, das bekannte Dehydrothio-p-toluidin. Das aus o-, p-Toluidin und Anhydroformaldehyd-p-toluidin gewonnene *Produkt* schmilzt bei 93°. Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Verfahren zur Herstellung von Homologen des o-Amidobenzylanilins [D. R.-P. Nr. 105797][1])" läßt man Anhydroformaldehydverbindungen primärer, aromatischer Amine, deren p-Stellung besetzt ist, mit dem gleichen Amin bei Gegenwart eines Aminsalzes in der Kälte kondensieren.



Das Verfahren wurde durchgeführt mit Anhydroformaldehyd-p-toluidin und p-Toluidin, als auch mit Anhydroformaldehyd-m-xylidin und m-Xylidin. Die erhaltenen Produkte spalten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure keinen Formaldehyd, unter gewissen Bedingungen jedoch p-Toluidin bezw. m-Xylidin ab. *Sd.*

W. R. Hodgkinson und L. Limpach. Eine Methode zur Trennung der isomeren Xylidine aus dem Handelsprodukt[2]). — Diese Methode beruht darauf, daß das Acetat vom 1,3,4-m-Xylidin sehr rasch kristallisiert, wenn die rohe Mischung der Basen mit Essigsäure behandelt wird. Aus dem Filtrate von diesem Acetate fällt Salzsäure das 1,2,4-p-Xylidin als Chlorhydrat, und das Filtrat von diesem gibt beim Konzentrieren und Erhitzen das Chlorhydrat vom 1,2,3-Xylidin als kristallinisches Sublimat. Der Rückstand enthält dann die beiden Orthoxylidine (1,2,3 und 1,2,4) als Chlorhydrate. Man macht aus diesen Salzen die Basen frei und führt sie in die Formylverbindungen über. Die Formylverbindung der 1,2,3-Base kristallisiert mäßig leicht, während die Formylverbindung der 1,2,4-Base nur schwierig fest zu erhalten ist. *Tr.*

M. Busch. Über das v-Metaxylidin[3]). — Um dasselbe aus dem technischen Xylidin zu gewinnen, wird nach Abscheidung des 1,2,4-Xylidins mittels des Acetates das v-m-Xylidin von dem Isomeren auf Grund der Leichtlöslichkeit seines Sulfates getrennt und schließlich aus dem nach Zusatz von Natronlauge erhaltenen Basengemenge das v-m-Xylidin als Formylverbindung abgeschieden.

---

[1]) Patentbl. 20, 940. — [2]) Chem. News 80, 264—265. — [3]) Ber. 32, 1008—1012.

Das Formylxylidin bildet weiße Nadeln, Schmelzp. 164 bis 165°, die nach mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischem Kali verseift werden. Die Base geht bei 735 mm bei 211 bis 212° als wasserhelles Öl über. Von Derivaten dieser Base stellte Verfasser die folgenden dar. *v-m-Benzylidenxylidin*, $C_{15}H_{15}N = C_6H_5CH:N.C_8H_9$, entsteht schon in der Kälte aus der Base und Benzaldehyd. Dickflüssiges, gelbes Öl. *m-Nitrobenzylidenxylidin*, $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NO_2.C_6H_4CH:N.C_8H_9$. Gelbe Kristalle (aus Alkohol). Schmelzp. 105°. *o-Oxybenzylidenxylidin*. Gelbes Öl. *o-Nitrobenzylidenxylidin*. Rotbraunes, dickflüssiges Produkt. *o-Nitrobenzyl-v-m-xylidin*, $C_{15}H_{16}N_2O_2 = NO_2C_6H_4CH_2.NH.C_8H_9$, gewonnen durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid und Soda auf die Base. Rotes Öl, das ins Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}N_2O_2.HCl$, verwandelt wurde. Derbe Kristalle. *Dixylylthioharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NHC_8H_9)_2$, aus CS_2 und Base dargestellt, wasserhelle Prismen (aus Alkohol), Schmelzp. 231°. *v-m-Xylylsenföl*, $C_9H_9NS = C_8H_9N:CS$, entsteht aus dem vorgenannten Harnstoff durch Spalten mit Phosphorsäure. Dickflüssiges, wasserhelles Öl, das kristallinisch erstarrt, bei Handwärme aber schon schmilzt. *v-m-Xylylphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S = C_8H_9NH.CS.NH.C_6H_5$, aus Xylylsenföl und Anilin in feinen, weißen Nadeln erhalten. Schmelzp. 204°. *1-Phenyl-4-xylylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{17}N_3S = C_6H_5NH.NH.CS.NHC_8H_9$, aus Xylylsenföl und Phenylhydrazin. Derbe, farblose Kristalle. Schmelzp. 210° unter Zersetzung. *v-m-Xylylhydrazin*, in bekannter Weise dargestellt. Das Chlorhydrat bildet Nadeln, die freie Base ein schwach gelbliches Öl, die *Benzylidenverbindung* ist gleichfalls ein dickflüssiges, gelbes Öl. Das *m-Nitrobenzylidenxylylhydrazin*, $C_{15}H_{15}N_3O_2$, besteht aus orangefarbenen Nadeln, Schmelzp. 119 bis 120°, das *1-Xylyl-4-phenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{17}N_3S = C_8H_9NH.NH.CS.NHC_6H_5$, erhält man aus Xylylhydrazin und Phenylsenföl. Glänzende, weiße Nadeln. Schmelzp. 181 bis 182°. *Tr.*

Frederic Stanley Kipping. Fünfwertigen Stickstoff enthaltende isomere Salze von Hydrindamin[1]). — Behandelt man das bei der Reduktion von α-Hydrindonoxim entstehende *α-Hydrindamin*[2]) mit Bromcamphersulfonsäure, so erhält man zwei Salze von gleicher Zusammensetzung $C_9H_{11}N.C_{10}H_{14}BrO(SO_3H)$, welche durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden, und von denen das schwerer lösliche bei 150°, das leichter lösliche bei 130° schmilzt. Obwohl α-Hydrindamin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzt

[1]) Chem. News 80, 21. — [2]) Kipping und Revis, Chem. Soc. J. 71, 238; JB. f. 1897, S. 2162 f.

und unter diesen Verhältnissen zwei verschiedene Salze liefern sollte, so ist doch die aus beiden Salzen bei der Destillation mit Barythydrat entstehende Base optisch inaktiv, und das aus ihr dargestellte Chlorhydrat, wie ihre Benzoylverbindung sind vollständig identisch mit den aus der ursprünglichen, äußerlich kompensierten Base gewonnenen, entsprechenden Verbindungen. Die fraktionierte Kristallisation des mit Bromcamphersulfonsäure erhaltenen Salzes scheint demnach keine Spaltung des äußerlich kompensierten Hydrindamins zu bewirken. Wird die aus einem der beiden isomeren Salze wieder abgeschiedene Base mit Bromcamphersulfonsäure behandelt, so erhält man wieder ein Gemisch der beiden Verbindungen. Auch wird das niedriger schmelzende Salz beim Eindampfen mit einer Hydrindaminlösung in das isomere übergeführt. Der Unterschied zwischen beiden Isomeren ist kein rein kristallographischer, da beide Körper auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser oder anderen Lösungsmitteln ihre spezifischen Eigenschaften behalten und auch verschiedene spezifische Drehungsvermögen besitzen. Zwei den hier beschriebenen analoge verschiedene Salze erhält man auch beim Behandeln von *Hydrindamin* mit Chlorcamphersulfonsäure. Wird Hydrindamin mit linksdrehender cis-π-Camphansäure [1]) behandelt, erhält man auch zwei isomere, wasserfreie Salze von der Formel $C_9H_{11}N . C_{10}H_{14}O_4$, welche sich ebenfalls durch fraktionierte Kristallisation trennen lassen und von denen das schwerer lösliche bei 190°, das leichter lösliche bei 170° schmilzt. Die aus beiden Salzen abgeschiedene Base scheint inaktiv zu sein, und die Isomerie der beiden Verbindungen scheint die gleiche zu sein, wie bei den beiden Salzen mit Bromcamphersulfonsäure. Das leichter lösliche Salz der cis-π-Camphansäure wird durch Eindampfen mit Hydrindaminlösung in das isomere übergeführt. Beide Salze besitzen ein verschiedenes spezifisches Drehungsvermögen. Nach Ansicht des Verfassers ist die hier vorliegende Isomerie möglicherweise durch den fünfwertigen Stickstoff bedingt, der sich in einer Stellung befindet, in welcher er das freie Drehungsvermögen behindert. Vielleicht tritt auch bei der freien Base sehr leicht und schnell Autoracemisierung ein. *Wt.*

William Jackson Pope. Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin [2]). — Das einzige Aminoderivat des Tetrahydronaphtalins, welches in optisch aktive Komponenten zerlegt ist, ist ac-1,4-Tetrahydronaphtylendiamin. Gibt man die Lösung eines halben

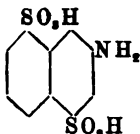
[1]) Chem. Soc. J. 69, 943; JB. f. 1896, S. 199f. — [2]) Chem. News 80, 20.

Moleküls Dextro-α-bromcamphersulfonates zur heißen, wässerigen Lösung von synthetischem ac-Tetrahydro-β-naphtylaminhydrochlorid, so tritt beim Abkühlen die Abscheidung von *Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin-dextro-α-bromcamphersulfonat*, $C_{10}H_{11}NH_2 . C_{10}H_{14}Br . SO_3H$, ein. In Wasser ist das Salz wenig löslich, aus einer Mischung von Alkohol und Aceton kristallisiert es in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 185 bis 187°, in 5 proz., absolut alkoholischer Lösung hat es das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +78°$. *Dextro-ac-tetrahydro-β-naphtylamin*, $C_{10}H_{11}NH_2$, erhält man als farbloses Öl, wenn man das Sulfonat mit Soda behandelt, wiederholt ausäthert und unter vermindertem Drucke destilliert. $[\alpha]_D = +31°$ bei 15° in 16 proz. Benzollösung. Das *Dextrocamphersulfonat*, $C_{10}H_{11}NH_2 : C_{10}H_{14}O . SO_3H$, erhält man, wenn man die Dextrobase mit Reychlers Dextrocamphersulfonsäure behandelt. Dasselbe bildet aus wässeriger Lösung große, sehr glänzende Kristalle, Schmelzp. 215 bis 216°, $[\alpha]_D = +43{,}5°$ in 2 proz. Wasserlösung. *Tr.*

G. T. Morgan. Notiz über die Einwirkung von Formaldehyd auf β-Naphtylaminderivate [1]). — Untersucht wurde die Reaktion zwischen Formaldehyd und Alkyl-, Benzyl- und Halogenderivaten der genannten Base. *Dibenzyl-β-naphtylamin*, $C_{24}H_{21}N = C_{10}H_7N(CH_2C_6H_5)_2$, kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, aus Essigäther in Prismen, Schmelzp. 119 bis 120°. 2 Mol. der verschiedenen Basen kondensieren sich mit 1 Mol. Aldehyd unter Bildung von Dinaphtylmethanderivaten. *Tetramethyl-β,β-diaminodinaphtylmethan*, $C_{25}H_{26}N_2 = CH_2[C_{10}H_6N(CH_3)_2]_2$, farblose Prismen, Schmelzp. 144°. *Tetraäthyl-β,β-diaminodinaphtylmethan*, $C_{29}H_{34}N_2 = CH_2[C_{10}H_6N(C_2H_5)_2]_2$, farblose Prismen, Schmelzp. 114°. *Tetrabenzyl-β,β-diaminodinaphtylmethan*, $C_{49}H_{42}N_2 = CH_2[C_{10}H_6N(CH_2C_6H_5)_2]_2$, glänzende Blättchen, Schmelzp. 164°. Die Bildung dieser Derivate scheint eine Substitution in α-Stellung zu sein, da Verbindungen von verschiedenem Typus mit Methylen in der Seitenkette entstehen, wenn die α-Stellung durch Halogen besetzt ist. *Methylen-1-brom-2-naphtylamin*, $C_{11}H_8BrN = C_{10}H_6BrN . CH_2$, entsteht, wenn 1-Brom-2-naphtylamin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Formaldehyd behandelt wird. Farblose Nadeln (aus Benzol), die bei 144 bis 145° unter Zersetzung schmelzen. *Methylen-1-chlor-2-naphtylamin*, $C_{11}H_8ClN$, farblose Nadeln, Schmelzp. 179 bis 180°. Die beiden letztgenannten Verbindungen werden bei der Verseifung mit Säuren in ihre Komponenten gespalten. *Tr.*

[1]) Chem. News 79, 57.

P. Friedländer und Armin Fischer. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. Über neue Naphtylaminsulfosäuren [1]. — 1,5-Naphtalindisulfosäure (28 Tle.) und 90 Tle. Schwefelsäure werden unter Kühlung mit einer Mischung von 10 Tln. Salpetersäure mit der gleichen Menge Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Stehen gießt man auf Eis, trägt Soda ein, reduziert das ausgeschiedene Natriumsalz der β-Nitronaphtalindisulfosäure C (D. R.-P. Nr. 65997) und erhält so das *saure Natriumsalz* der β-Naphtylamindisulfosäure C. Dasselbe bildet weiße, breite Nadeln, die in heißem Wasser leicht löslich und durch Kochsalz ausfällbar sind. Die alkalische Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Kocht man die Lösung des Natriumsalzes längere Zeit mit konzentrierter Chlorbaryumlösung, so erhält man ein *saures Baryumsalz*, $(C_{10}H_5NH_2SO_3HSO_3)_2Ba$, in Form mikroskopischer Nadeln. Die *freie β-Naphtylamindisulfosäure*:



entspricht der vorstehenden Konstitutionsformel und kann durch Umsetzung des Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden. Konzentrisch gruppierte Prismen, wenig löslich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Benzhydrylamin, dessen Homologen und Analogen. [D. R.-P. Nr. 103858] [2]. — Durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorhydrat (2 HCN . 3 HCl) auf Kohlenwasserstoffe und Phenoläther der Benzolreihe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Benzhydrylamin* und dessen Derivate: I. $C{\diagup}H{=}NH{\diagdown}NH.CHCl_2$ $+ HCl + 2C_6H_6 = C{\diagup}H{=}NH{\diagdown}NH.CH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}\ HCl + 2HCl$. II. Das erhaltene Reaktionsprodukt, mit Alkalien behandelt, gibt *Formylbenzhydrylamin*, $C{\diagup}H{=}O{\diagdown}NH.CH{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$, welches durch längeres Kochen mit Alkalien unter Abspaltung der Formylgruppe Benzhydrylamin,

---

[1] Mitt. Technol. Mus. Wien [2] 8, 324—325; Ref. Chem. Centr. 70, I, 289. — [2] Patentbl. 20, 552.

$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>CH.NH_2$, liefert. Mit Homologen des Benzols und Phenoläthern ist der Vorgang ein ganz analoger. Die neuen *Benzhydrylaminbasen* sollen zur Herstellung von Farbstoffen und pharmazeutischen Präparaten Verwendung finden. *Sd.*

Emil Erlenmeyer jun. Über die zwei stereoisomeren Diphenyloxäthylaminbasen[1]). — Es werden zunächst die günstigsten Bedingungen besprochen, bei denen die Bildung der Benzylidenverbindung des Isodiphenyloxäthylamins bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glycocoll erfolgt. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktion in erster Linie befördert und scheint 50° die günstigste Reaktionstemperatur zu sein. Die *Benzylidenverbindung* des *Isodiphenyloxäthylamins*, $C_{21}H_{19}NO = C_6H_5.CH.OH.(C_6H_5)CHN:CH.C_6H_5$, bildet aus Alkohol zentrisch gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 134°. Die Kristalle, deren Beschreibung angegeben ist, sind monoklin. Mit Essigsäureanhydrid liefert sie eine bei 117° schmelzende *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{18}NO.COCH_3$. Durch Salzsäure wird die Benzylidenverbindung bei Wasserbadwärme in Benzaldehyd und *Isodiphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{15}NO$, gespalten. Letztere Base bildet monokline Kristalle vom Schmelzp. 129 bis 130°, ihr *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{16}NO.Cl + CH_3OH$, kristallisiert aus Methylalkohol in schönen, sechsseitigen, dicken Tafeln. Aus Wasser und Salzsäure scheiden sich die Kristalle wasserfrei aus und schmelzen bei 211°. Diazotiert man Isodiphenyloxäthylamin in ziemlich verdünnter Lösung unter Eiskühlung mit Natriumnitrit und Salzsäure, so erhält man *Isohydrobenzoin*, $C_{14}H_{14}O_2$, vom Schmelzp. 119 bis 120°, das durch seine Monobenzoylverbindung (Schmelzp. 130°) noch näher charakterisiert wurde. Über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt die Base in Benzylamin und Benzaldehyd. Zum Vergleich mit obiger Base wurde das *Diphenyloxäthylamin*, $C_{14}H_{15}NO$, nach der Vorschrift von Goldmann und Polonowska durch Reduktion von Benzoinoxim mit Natriumamalgam und Eisessig bereitet. In geringer Menge entsteht hierbei, wie Söderbaum nachgewiesen hat, auch etwas Isodiphenyloxäthylamin. Die freie Diphenyloxäthylaminbase bildet monokline Kristalle vom Schmelzp. 163°, ihr Chlorhydrat ist anfangs gelatinös, geht aber in dreiseitige, spießige Kristalle des hexagonalen Systems über, die, wenn sie längere Zeit mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, in rechtwinklinge, monokline Blättchen übergehen. Aus Methylalkohol gewinnt man das Salz in Nadeln, $C_{14}H_{15}NO + CH_3OH + HCl$; alkoholfrei, $C_{14}H_{15}NO + HCl$,

[1]) Ann. Chem. 307, 113—137; vergl. auch Bruhns, JB. f. 1898, S. 1653.

zersetzt es sich bei 234°. Über den Schmelzpunkt erhitzt zerfällt die Base in Benzylamin und Benzaldehyd. Die Diazotierung gibt merkwürdigerweise vorwiegend Isohydrobenzoin. *Tr.*

E. Erlenmeyer jun. Über die Trennung des Isodiphenyloxäthylamins in optisch aktive Komponenten[1]). — Von den beiden früher[2]) beschriebenen Diphenyloxäthylaminbasen hat Verfasser die niedrig schmelzende, als *Isodiphenyloxäthylamin* bezeichnete Base in absolutem Alkohol und Rechtsweinsäure gelöst und das beim Erkalten in glänzenden Nadeln kristallisierende Salz (Schmelzp. 176 bis 177°) nach dem Lösen in Wasser untersucht. $[\alpha]_D = -37,57°$. Die aus dem Salz gewonnene Base schmilzt bei 113 bis 114° und zeigt in alkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -109,66°$. Die Mutterlauge von obigem Salz gibt beim Eindampfen eine kristallinische Masse. Aus Alkohol mit Äther ausgefällt erhält man ein Salz vom Schmelzp. 133 bis 134°, das in wässeriger Lösung ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +54,33°$ zeigt. Die freie Base schmolz bei 112 bis 113°, das Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung ergab $[\alpha]_D = +109,69°$. Eine inaktive Base entsteht durch Vermischen gleicher Mengen alkoholischer Lösungen der rechts- und linksdrehenden Base. Die inaktive Base schmilzt bei 128 bis 129°. *Tr.*

Anilidosäuren, Anilide. — Otto Fischer. Über die Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin[3]). — Verfasser hat früher in Gemeinschaft mit E. Hepp[4]) durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Nitrosophenylglycin eine explosive Verbindung, das *p-Diazophenylhydroxylamin*, erhalten. Diese Verbindung konnte nur bis zu einer Ausbeute von 20 Proz. gewonnen werden. Nitrosophenylglycinäther und alkoholische Salzsäure steigerten die Ausbeute nicht. Der genannte Äther ist in der vom Nitrosophenylglycin abfiltrierten Mutterlauge neben Anilin und anderen Basen enthalten. Der *Nitrosophenylglycinäther* bildet ein braungelbes Öl, das mit alkoholischer Salzsäure das Chlorid des p-Diazophenylhydroxylamins, $C_6H_6N_3OCl$, liefert. Gelbe Nadeln oder Blättchen. Das Goldsalz, $C_6H_6N_3OCl . AuCl_3$, besteht aus rötlichen Nadeln, das Sulfat aus gelben Nadeln. Mit Phenylhydrazin verpufft das Diazosalz unter Zurücklassung einer verkohlten Masse. Wird das Diazochlorid mit 20 Tln. Alkohol bis zur Beendigung der Stickstoffentwickelung gelinde erwärmt, so entsteht *Azooxy-*

[1]) Ber. 32, 2377—2378. — [2]) Ann. Chem. 307, 113; vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 32, 247—249. — [4]) Ber. 20, 2476; JB. f. 1887, S. 866.

benzol, $C_{12}H_{10}N_2O$ (Schmelzp. 36°). Kocht man das Nitrosophenylglycin mit Wasser, so zersetzt es sich teilweise unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Nitrosamin des Methylanilins. Das *Ammoniumsalz* des Nitrosophenylglycins bildet perlmutterglänzende Blättchen, das blätterige *Phenylhydrazinsalz*, $C_{14}H_{16}N_4O_3$, schmilzt bei 124°. Das früher als Öl beschriebene *Diphenyldihydroxylamin* ist jetzt fest erhalten worden und bildet blätterige Kristalle. *Tr.*

W. Hentschel. Zur Kenntnis des o-Tolylglycins[1]). — Verfasser erhielt das *o-Tolylglycin* nach dem Verfahren von Staats und Ehrlich[2]) durch 20 Minuten langes Kochen von o-Toluidin (200 g) mit Chloressigsäure (100 g) und Wasser (300 g) am Rückflußkühler mit einer Ausbeute von 60 Proz. Es entsteht auch beim Kochen einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von chloressigsaurem Baryum mit der äquivalenten Menge o-Toluidin in befriedigender Ausbeute. Das so gewonnene *o-Tolylglycin* bildet weiße, seideglänzende, bei etwa 150° schmelzende Schüppchen und zerfällt beim Kochen mit Wasser, Chloroform und Mineralsäuren teilweise unter Kohlensäureabspaltung. Beim zweistündigen Erhitzen mit der 20 fachen Menge 10 proz. Schwefelsäure zerfällt es vollständig unter Bildung von reinem *Methyl-o-toluidin* vom Siedep. 207°. Besonders die Salpetersäure beschleunigt die Kohlensäureabspaltung beim o-Tolylglycin. Die mineralsauren Salze des o-o-Tolylglycins sind im Gegensatze zu den sehr beständigen Metallsalzen desselben äußerst labile Verbindungen. Das *Nitrat* bildet seideglänzende, schwer lösliche Schüppchen. Die *Alkalisalze* sind leicht löslich. Das *Calciumsalz* bildet feine Nadeln, ist im Gegensatze zu der Angabe von Mauthner und Suida[3]) in Alkohol sehr leicht löslich und verliert beim vorsichtigen Erhitzen auf 100° seine 3 Mol. Kristallwasser. Bei seiner Destillation entsteht ziemlich glatt reines, bei 197° siedendes o-Toluidin. Der durch Sättigen eines Breies von o-Tolylglycin und Alkohol mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, Fällen der Lösung mit wässerigem Ammoniak und Destillation des abgeschiedenen Öles gewonnene *o-Tolylglycin-Äthyläther* bildet eine bei 280° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche beim Stehen teilweise zu großen, durchsichtigen Kristallen erstarrte. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre gibt er ein noch nicht näher untersuchtes sodalösliches, merkwürdiges Produkt. Bei der Einwirkung von

---

[1]) J. pr. Chem. [1] 60, 80—84. — [2]) Ber. 16, 204; JB. f. 1883, S. 1041 f. — [3]) Monatsh. Chem. 11, 377; JB. f. 1890, S. 1526 ff.

Chlorgas auf in rauchender Salzsäure suspendiertes o-Tolylglycin erhält man *Dichlor-o-tolylglycin*, welches aus verdünntem Alkohol in Nadeln kristallisiert, bei 160 bis 162° schmilzt, in verdünnter Salzsäure nur schwer löslich ist, und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter Kohlensäureabspaltung glatt in das bei 258 bis 259° siedende *Dichlormethyl-o-toluidin* übergeht, dessen *salzsaures Salz* in wohlausgebildeten, schiefabgestutzten Prismen, dessen *Platindoppelsalz* aus salzsaurer Lösung in feinen, gelben Nadeln kristallisiert. *Wt.*

Thomas B. Baillie und Julius Tafel. Reduktion von Acylaminen zu Alkylaminen [1]). — Verfasser haben eine Reihe von einfachen Acylaminen mit Hilfe der elektrischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Alkylamine übergeführt. Bei Benzamid, Dimethylbenzamid, Acetanilid, Acetyl-o-toluidin, Acetyltetrahydrochinolin und Benzoylpiperidin verläuft der Reduktionsprozeß mehr oder weniger glatt nach der Gleichung: $R.NH.COR + 4H = R.NHCH_2R + H_2O$. Acetamid und Acetylpiperidin zeigten ein abweichendes Verhalten. Benzamid liefert neben Benzaldehyd nur wenig *Benzylamin*. Dimethylbenzamid lieferte 63 Proz. der theoretischen Ausbeute *Dimethylbenzylamin*. Acetanilid, sowie Acetyläthylanilin werden nur zum Teil reduziert. Acetyl-o-toluidin lieferte 67,5 Proz. *Äthyl-o-toluidin*. In einer Ausbeute von 76 Proz. erhält man *Äthyltetrahydrochinolin* aus Acetyltetrahydrochinolin. In fast gleicher Ausbeute erhält man *Benzylpiperidin*, $C_{12}H_{17}N$ (Siedep. 245 bis 247°), aus Benzoylpiperidin. *Phenylpyrrolidon*, $C_{10}H_{11}NO$ (Schmelzp. 64 bis 68°), entstand aus Succinanil. Das Kaffeïn, $C_8H_{10}N_4O_2$, lieferte bei der Reduktion einen Körper $C_8H_{12}N_4O$, den Verfasser als *Desoxykaffeïn* bezeichnen und der zur Klasse der Hydropurine gehört. Das Desoxykaffeïn kristallisiert aus Essigäther mit 1 H_2O, rasch erhitzt, schmilzt es bei 118°, wasserfrei bei 147 bis 148°, es siedet bei 15 bis 16 mm zwischen 245 bis 248°. Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton lösen das Desoxykaffeïn schon in der Kälte. Gibt Fällungen mit Wismutkaliumjodid, Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium. Desoxykaffeïndimercurichlorid, $C_8H_{12}N_4O.2HgCl_2$. Büschelförmige Nädelchen. Hydrochlorid, $C_8H_{12}N_4O.HCl$, Kristalle. Chloroplatinat, goldgelbe Nädelchen. Pikrat, $C_{14}H_{15}N_7O_8$. Kristalle. Schmelzp. 194 bis 195°. *Tr.*

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Eine Reihe von substituierten Stickstoffchloriden [2]). — Verfasser beschreiben Disub-

[1]) Ber. 32, 68—77. — [2]) Chem. News 79, 284—285; Chem. Soc. J. 75, 1046—1054.

stitutionsprodukte vom Stickstoffchlorid, welche neben Formyl, Acetyl oder Benzoyl einen Phenylrest oder substituierten Phenylrest enthalten. Sie bilden sich aus Formanilid, Acetanilid oder Benzanilid durch Einwirkung von unterchloriger Säure, (RCO)(R)NH + ClOH = (RCO)(R)NCl + H_2O. Zu ihrer Darstellung gibt man zu dem Anilid, das in einer gesättigten Kaliumbicarbonatlösung suspendiert ist, nach und nach die berechnete Menge von Calciumhypochlorit. Die Reaktionsprodukte kristallisieren gut, lösen sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig in Ligroin. Sie reagieren mit HCl, HJ und alkalischem H_2O_2 unter Freiwerden von Chlor, Jod oder Sauerstoff. Besonders bemerkenswert ist ihr Verhalten beim Erhitzen. Ist eine nicht substituierte Phenylgruppe an Stickstoff gebunden, so tritt das Chlor in die p-Stellung des Benzolkernes und es bildet sich p-Chloranilid. Ist die p-Stellung schon durch Chlor in der Phenylgruppe besetzt, so tritt das Chlor in o-Stellung. Ähnlich verhalten sich die Körper, wenn man sie mit Wasser oder verdünnten Säuren erwärmt. Sind beide Stellungen bereits im Benzolkern besetzt durch Chlor, so tritt Spaltung ein. *Phenylformylstickstoffchlorid*, $HCON(C_6H_5)Cl$, lange, transparente Prismen, Schmelzp. 47°. *p-Chlorphenylformylstickstoffchlorid*, $HCON(C_6H_4Cl)Cl$, lange Prismen, Schmelzp. 95 bis 96°. *2,4-Dichlorphenylformylstickstoffchlorid*, $HCON(C_6H_3Cl_2)Cl$, farblose Platten, Schmelzp. 44°. *p-Chlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $CH_3CON(C_6H_4Cl)Cl$, farblose Platten, Schmelzp. 82°. *2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $CH_3CO.N(C_6H_3Cl_2)Cl$, große, glänzende Platten, Schmelzp. 68°. *Phenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_5CON(C_6H_5)Cl$, farblose Platten, Schmelzp. 77°. *2,4-Dichlorbenzoylstickstoffchlorid*, $C_6H_5CON(C_6H_3Cl_2)Cl$, farblose Platten, Schmelzp. 86°. Wahrscheinlich ist das von Witt erhaltene Öl, das er als ein Unterchlorigsäureadditionsprodukt von 2,4-Dichloracetanilid ansieht, unreines 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid.

Tr.

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Eine Reihe von substituierten Stickstoffchloriden. II. Teil. Die Trichlorphenylacetylstickstoffchloride [1]. — Die Arbeit schließt sich an die frühere Mitteilung über diesen Gegenstand an. Bei der Darstellung dieser aus Formanilid, Acetanilid und Benzanilid gewonnenen Stickstoffchloride zeigte sich, daß der Bildung derselben eine Substitution im Kern vorausgeht und daß der Grad der Schwierigkeit der Umwandlung dieser Stickstoffchloride von der relativen Schwierigkeit

[1] Chem. News 80, 302.

abhängig ist, mit der die Umwandlungsprodukte direkt durch Einwirkung von Halogen entstehen. Beschrieben werden die folgenden Verbindungen: *2,4,6-Trichlorphenylformylstickstoffchlorid*, $C_7H_3NOCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.CHO$. Weiße, glänzende Prismen. Schmelzp. 78°. *2,4,6-Trichlorphenylacetylstickstoffchlorid*, $C_8H_5NOCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COCH_3$. Weiße, durchsichtige, prismatische Kristalle. Schmelzp. 74°. *2,4,6-Trichlorphenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_{13}H_7NOCl_4 = C_6H_2Cl_3.NCl.COC_6H_5$. Dicke, weiße Prismen. Schmelzp. 89°. *p-Chlorphenylbenzoylstickstoffchlorid*, $C_{13}H_9NOCl_2 = C_6H_4Cl.NCl.COC_6H_5$. Glänzende, weiße Prismen. Schmelzp. 79,5°. *Tr.*

F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. Substituierte Stickstoffbromide und ihre Beziehung zur Bromsubstitution in Aniliden und Anilinen[1]). — Im Anschluß an die früheren Arbeiten über Stickstoffchloride sind Stickstoffbromide beschrieben, welche die Formyl-, Acetyl- und Benzoylgruppe gleichzeitig mit einem Phenyl- oder Bromphenylrest enthalten. Man gewinnt dieselben durch Behandlung des betreffenden Anilids mit unterbromiger Säure. Sie bilden schwefelgelbe, niedrig schmelzende Substanzen, die mit HBr unter Bromentwickelung das Anilid regenerieren. Mit CNH entsteht Bromcyan und Anilid, mit saurer Jodkaliumlösung Jod und Anilid, mit alkalischem H_2O_2 das Anilid neben Sauerstoff. Beim Erhitzen erleiden diese substituierten Stickstoffbromide eine Isomerisation. Ist der Phenylrest, der mit dem Stickstoff verbunden ist, unsubstituiert, so tritt das Bromatom in p-Stellung in den Kern. Ist die p-Stellung bereits besetzt, so treten die Bromatome nacheinander in die beiden Orthostellungen zur Acylaminogruppe. *Phenylacetylstickstoffbromid* (Acetylbromaminobenzol), $C_8H_8ONBr = C_6H_5.NBr.COCH_3$. Bildet sich, wenn man eine Lösung von unterbromiger Säure in geringem Überschuß zu einer gesättigten, auf 0° abgekühlten Lösung von Acetanilid bei Gegenwart von Kaliumbicarbonat gibt. Glitzernde, schwefelgelbe Platten (aus Petroläther). Schmelzp. 88°. Geht beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur in *p-Bromacetanilid* (Schmelzp. 167°) über, rascher beim Erhitzen. *p-Bromphenylacetylstickstoffbromid* (Acetylbromamino-p-brombenzol), $C_8H_7ONBr_2 = C_6H_4Br.NBr.COCH_3$, entsteht aus p-Bromacetanilid und BrOH. Sechsseitige, schwefelgelbe Platten, Schmelzp. 108°. Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam in *2,4-Dibromacetanilid* (Schmelzp. 146°) über, rascher, wenn man mit Wasser auf 100° erhitzt. *2,4-Dibromphenylacetyl-*

[1]) Ber. 32, 3573—3582.

stickstoffbromid (Acetylbromamino-2,4-dibrombenzol), $C_8H_6ONBr_3$ $= C_6H_3Br_2.NBr.COCH_3$. Glänzende, gelbe Prismen. Schmelzp. 110°. Geht beim Erhitzen im Rohr auf 100° in *2,4,6-Tribromacetanilid* (Schmelzp. 232°) über. *2,4,6-Tribromphenylacetylstickstoffbromid* (Acetylbromamino-2,4,6-tribrombenzol), $C_8H_5ONBr_4$ $= C_6H_2Br_3.NBr.COCH_3$, entsteht aus 2,4,6-Tribromacetanilid und HOBr. Dicke, gelbe Prismen. Schmelzp. 123°. Bildet beim starken Erhitzen unter Bromabgabe 2,4,6-Tribromacetanilid und andere Produkte. Analog den genannten Verbindungen wurden die folgenden dargestellt. *Phenylformylstickstoffbromid* (Formylbromaminobenzol), $C_7H_6ONBr_4 = C_6H_5NBr.CHO$. Blaßgelbe Prismen. Schmelzp. 88 bis 89°. Wandelt sich innerhalb 24 Stunden in p-Bromformanilid (Schmelzp. 119°) um. *p-Bromphenylformylstickstoffbromid* (Formylbromamino-p-brombenzol), $C_7H_5ONBr_2 = C_6H_4Br$ $.NBr.CHO$. Gelbe, glänzende Platten. Schmelzp. 113°. Geben beim Aufbewahren oder Erwärmen mit Wasser das *2,4-Dibromformanilid* (Schmelzp. 146°): *2,4-Dibromphenylformylstickstoffbromid* (Formylbromamino-2,4-dibrombenzol), $C_7H_4ONBr_3 = C_6H_3Br_2NBr$ $.CHO$. Hellgelbe Platten. Schmelzp. 87°. Geht beim Erhitzen in *2,4,6-Tribromformanilid* (Schmelzp. 221,5°) über. *2,4,6-Tribromphenylformylstickstoffbromid* (Formylbromamino-2,4,6-tribrombenzol), $C_7H_3ONBr_4 = C_6H_2Br_3.NBr.CHO$. Dicke, gelbe Prismen. Schmelzp. 90°. Liefert beim Erhitzen Brom und 2,4,6-Tribromformanilid. *Phenylbenzoylstickstoffbromid* (Benzoylbromaminobenzol), $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_5.NBr.COC_6H_5$. Erhält man am besten, wenn man eine alkoholische Lösung von Benzanilid bei 0° langsam in eine stark überschüssige Lösung von HOBr einlaufen läßt, die Kaliumbicarbonat enthält. Kleine, schwach gelbliche Platten oder sehr kurze Prismen. Schmelzp. 99°. Geht in *p-Brombenzanilid* (Schmelzp. 204°) leicht über, wenn man Lösungen des Stickstoffbromides kurze Zeit stehen läßt. *p-Bromphenylbenzoylstickstoffbromid* (Benzoylbromamino-p-brombenzol), $C_{13}H_9ONBr_2 = C_6H_4Br$ $.NBr.COC_6H_5$. Glänzende, hellgelbe Kristalle. Schmelzp. 132 bis 133°. Die Eisessiglösung gibt beim Aufbewahren *2,4-Dibrombenzanilid* (Schmelzp. 134°). *2,4-Dibromphenylbenzoylstickstoffbromid* (Benzoylbromamino-2,4-dibrombenzol), $C_{13}H_8ONBr_3$ $= C_6H_3Br_2.NBr.COC_6H_5$. Prismatische Platten. Schmelzp. 121° unter geringer Zersetzung. Beim halbstündigen Erhitzen im Rohr auf 100° entsteht *2,4,6-Tribrombenzanilid* (Schmelzp. 198°). *2,4,6-Tribromphenylbenzoylstickstoffbromid* (Benzoylbromamino-2,4,6-tribrombenzol), $C_{13}H_7ONBr_4 = C_6H_2Br_3.NBr.COC_6H_5$. Glänzende, gelbe Prismen. Schmelzp. 121°. *Tr.*

F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley. Notizen über einige Anilide [1]. — Verfasser beschreiben einige Anilide, die bisher nur schwierig darzustellen waren und die sie entweder direkt oder indirekt durch Umlagerung der isomeren Stickstoffchloride und -bromide gewonnen haben. Die acetylierten Stickstoffchloride sind leicht zugänglich und dürfte es in der Regel am bequemsten sein, sie zur Bereitung der Anilide zu verwenden und die letzteren dann in die gewünschten Formyl- und Benzoylderivate überzuführen. *p-Chlorformanilid*, $C_7H_6NOCl = C_6H_4Cl.NH.CHO$, erhält man durch Erwärmen von Phenylformylstickstoffchlorid mit Wasser. Kleine, weiße Platten (aus Wasser). Schmelzp. 102°. *2,4-Dichlorformanilid*, $C_7H_5NOCl_2 = C_6H_3Cl_2NH.CHO$, erhält man aus p-Chlorphenylformylstickstoffchlorid oder besser, wenn man 2,4-Dichloranilin mit 90proz. Ameisensäure erwärmt. Weiße Nadeln. Schmelzp. 154°. *2,4,6-Trichlorformanilid*, $C_7H_4NOCl_3 = C_6H_2Cl_3.NH.CHO$, aus 2,4,6-Trichloranilin und Ameisensäure. Lange, weiße Nadeln. Schmelzp. 180°. *2,4,6-Trichloracetanilid*, $C_8H_6NOCl_3$. Man behandelt in heißer Essigsäure gelöstes Acetanilid mit der berechneten Menge Hypochlorit bei 60° und erhitzt das erhaltene 2,4-Dichlorphenylacetylstickstoffchlorid mit etwas Eisessig im Rohr auf 130°. Kristalle. Schmelzp. 204°. *2,4-Dichlorbenzanilid*, $C_{13}H_9NOCl_2$, aus Benzanilid mittels des Stickstoffchlorides gewonnen. Dicke, weiße Prismen. Schmelzp. 115°. *2,4,6-Trichlorbenzanilid*, $C_{13}H_8NOCl_3$, aus 2,4,6-Trichloranilin und Benzylchlorid, Nadeln. Schmelzp. 174°. *2,4-Dibromformanilid*, $C_7H_5NOBr_2$, aus Dibromanilin und Ameisensäure. Lange Nadeln. Schmelzp. 145°. *2,4,6-Tribromformanilid*, $C_7H_4NOBr_3$, aus dem Amin mit Ameisensäure. Lange, weiße Nadeln. Schmelzp. 221,5°. *2,4-Dibromacetanilid*, $C_8H_7NOBr_2$, durch Erhitzen von p-Bromphenylacetylstickstoffbromid mit wenig Wasser auf 100° erhalten. Große, weiße Prismen. Schmelzp. 146°. *2,4,6-Tribromacetanilid*, $C_8H_6NOBr_3$, leicht aus dem Stickstoffbromid durch Erhitzen mit Wasser darzustellen. *1-Chlor-2-formnaphtalid*, $C_{11}H_8NOCl = C_{10}H_6Cl.NH.CHO$. Entsteht mit Hypochlorit und einer Lösung von Formyl-β-naphtylamin in Ameisensäure. Lange Prismen. Schmelzp. 136°. *Tr.*

R. Walther. Isomerieerscheinungen bei Amidinen [2]. — Bei gemischten Methenylphenylamidinen kommen Isomerien vor, die vermutlich aus der räumlichen Anordnung zu erklären sind, ähnlich wie bei den Aldoximen. *Tr.*

---

[1] Ber. 32, 3635—3638. — [2] Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1898, II, 112; Ref. Chem. Centr. 70, II, 101; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1672.

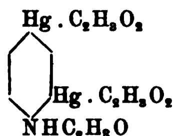
H. L. Wheeler und T. B. Johnson. Über Phenyl-p-tolylformamidin und die Umlagerung von Imidoäthern[1]). — R. Walther[2]) will vier isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine erhalten haben. Hiergegen hatte sich Wheeler schon früher gewendet. Da jedoch Walther in Gemeinschaft mit Zwingenberger[3]) neuerdings wieder auf diese isomeren Körper zurückkommt, so haben Verfasser nochmals Walthers frühere Versuche kontrolliert und gefunden, daß die sogenannten Phenyl-p-tolylamidine Walthers (Schmelzp. 132, 102, 120 und 98°) ohne Ausnahme Gemische darstellen. Das *Phenyl-p-tolylformamidin*, $C_{14}H_{14}N_2$, wurde sowohl aus Phenylformimidoäthyläther und p-Toluidin, sowie aus p-Tolylformimidoäthyläther und Anilin erhalten und bildet aus Petroläther lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 86°. Bei allen Versuchen von Zwingenberger und Walther entsteht nur dieses Produkt. Das bei 132° schmelzende Produkt ist unreines Di-p-tolylamidin, das vom Schmelzp. 120° ist unreines Diphenylamidin, während die Produkte vom Schmelzp. 102 bezw. 98° Gemische von Phenyl-p-tolylamidin, Diphenylamidin und Di-p-tolylamidin sind. Die Amidine entstehen durch Additionsprozesse, nicht aber durch Substitutionsprozesse. *Methyldiphenylformamidin* läßt sich glatt gewinnen, wenn man Formanilid, Methylanilin und PCl_3 aufeinander reagieren läßt. Als Verfasser behufs Darstellung von Phenylformimidoäthyläther das Silbersalz vom Formanilid mit Äthyljodid auf 100° im Rohr erhitzten, entstand N-Äthylformanilid. In analoger Weise gab Benzimidoäthyläther mit Äthyljodid das Äthybenzamid. *Tr.*

W. Bräutigam. Das Verhalten von Acetanilid in Lösungen von Chlorzink und Wasserstoffsuperoxyd[4]). — Kocht man 0,1 g *Acetanilid* mit 4 bis 5 g einer käuflichen, etwa 3 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und fügt noch während des Kochens 2 bis 3 g Chlorzink hinzu, so entsteht eine fuchsinrote Färbung, die beim Erhitzen braunrot wird und während des Erkaltens scheidet sich der Farbstoff als dunkelbraunrotes Pulver ab. Phenacetin gibt bei analoger Behandlung nur eine gelbliche Färbung, Antipyrin hingegen einen gelblichweißen Niederschlag. Verfasser empfiehlt diese Reaktion zur Identifizierung des Antifebrins. *Tr.*

L. Pesci. Einwirkung von Acetanilid auf Quecksilberacetat[5]). — Verfasser, der schon früher diese Reaktion studiert hat, ist

[1]) Ber. 32, 35—41; vergl. JB. f. 1898, S. 1674 ff. — [2]) J. pr. Chem. [2] 55, 41; JB. f. 1897, S. 1839. — [3]) J. pr. Chem. [2] 57, 209; JB. f. 1898, S. 1672 ff. — [4]) Pharm. Zeitg. 44, 75. — [5]) Chemikerzeit. 23, 58—59; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1649.

neuerdings zu einem Körper gelangt, der 2 At. Hg an den Benzolring gebunden enthält und dessen Acetat durch Zusammenschmelzen von 2 g-Mol. Quecksilberacetat und 1 g-Mol. Acetanilid erhalten wurde. Verfasser bezeichnet diesen Körper als Alkaloid und stellte ihn dar, indem er das genannte Gemisch eine Stunde lang auf 114 bis 115° und dann zwei Stunden auf 100° erhitzte. Nach Zufügen von 2 Vol. kochendem Wasser blieb das Ganze 24 Stunden stehen. Das abgesaugte Acetat kann man aus heißem Wasser, aus dem es sich erst gelatinös, dann aber in mikrokristallinischen Tetraëdern abscheidet, umkristallisieren. Dieses *Acetat*, $C_{12}H_{13}NHg_2O_5$, schmilzt bei 200° und enthält alles Quecksilber an den Kern gegebunden:



Das *Hydroxyd des 2,4-Diquecksilberacetanilids*, $C_8H_9NHg_2O_3 = C_2H_3OHN.C_6H_5(HgOH)_2$, erhält man aus dem Acetat durch Erhitzen mit stark alkalisch gemachtem Wasser. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, das sich bei über 280°, ohne zu schmelzen, zersetzt. Das *Sulfat*, $C_2H_3OH.N.C_6H_5Hg_2SO_4$, entsteht aus dem in Wasser gelösten Acetat durch Zusatz von Schwefelsäure in Büscheln farbloser Nadeln. *Tr.*

F. Hoffmann-La Roche u. Cie. in Basel. Verfahren zur Darstellung von kernsubstituierten Monosulfosäuren des Acetanilids, seiner Homologen und Substitutionsprodukte, sowie deren Salzen. [D. R.-P. Nr. 101777][1]). — Durch Erhitzen von kernsubstituierten Halogenderivaten des Acetanilids, seiner Homologen (Exalgin) und Substitutionsprodukte (Phenacetin) mit den sauren oder neutralen schwefligsauren Salzen der Alkalien oder Erdalkalien tritt die Sulfogruppe statt des Halogens in die Verbindung ein. Die erhaltenen Salze der neuen Verbindungen sind in Wasser leicht löslich, ungiftig und werden als Antipyretica verwendet. *Sd.*

Henri Vittenet. Über die aromatischen Carbimide[2]). — Verfasser lösen zur Darstellung dieser Körper 5 g der aromatischen Base in 100 bis 150 ccm Benzol und fügen zu dieser Lösung unter Umrühren 50 g einer 20proz. Lösung von $COCl_2$ in Toluol. Wenn das Chlorhydrat der Base gebildet ist, werden weitere 50 g der $COCl_2$-Lösung hinzugegeben und erhitzt man am Rückflußkühler, bis der Niederschlag gelöst ist. Sollte dies nach 20 bis

---

[1]) Patentbl. 20, 206. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 586—593.

25 Minuten noch nicht erreicht sein, so werden noch abermals 10 g der Lösung zugefügt. Ist schließlich die Lösung erfolgt, so destilliert man auf dem Wasserbade im Vakuum das Lösungsmittel ab und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Ligroin oder destilliert es unter vermindertem Druck. Bei einem Überschuß von $COCl_2$ ist die Carbamidbildung ausgeschlossen. Die Umsetzung erfolgt gemäß den Gleichungen: $COCl_2 + 3(R.C_6H_4NH_2) = CO:N.C_6H_4R + 2(R.C_6H_4.NH_2.HCl)$; $2(R.C_6H_4NH_2.HCl) + 2COCl_2 = 2(CO:NC_6H_4R) + 6HCl$. *Nitro-2-phenylcarbimid*, $C_7H_4N_2O_3 = CO:N.C_6H_4.NO_2$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 37 bis 38°. *Nitro-2-phenylcarbaminsäureäthyläther*, $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4.NO_2$, entsteht aus dem genannten Carbimid und absolutem Alkohol. Kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 56°. *Nitro-3-phenylcarbimid*. Weiße Blätter. Schmelzp. 49 bis 50°. *Nitro-3-phenylcarbaminsäureäthyläther*. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 56 bis 57°. *Nitro-4-phenylcarbimid*. Weiße Kristalle. Schmelzp. 56 bis 57°. *Nitro-4-phenylcarbaminsäureäthyläther*. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 124 bis 125°. Einige dieser vorgenannten Körper sind schon von anderen Autoren auf anderem Wege erhalten worden; neu sind die folgenden. Aus Nitro-3-toluidin-1,4 entstand mit $COCl_2$ das *Nitro-6-methyl-4-phenylcarbimid*, $C_8H_6N_2O_3 = CO:N.C_6H_3(CH_3)(NO_2)$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 57 bis 58°. *Nitro-6-methyl-4-phenylcarbaminsäureäthyläther*, $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_2H_5O.CO.NH.C_6H_3(CH_3)NO_2$. Gelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp. 63°. *Nitro-4-methyl-6-phenylcarbimid*, aus Nitro-5-toluidin-1,2. Kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 127°. *Nitro-4-methyl-6-phenylcarbaminsäureäthyläther*. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 127°. *Nitro-3-methyl-6-phenylcarbimid*, aus Nitro-4-toluidin-1,2. Weiße Nadeln. Schmelzp. 48 bis 49°. *Nitro-3-methyl-6-phenylcarbaminsäureäthyläther*. Weiße Nadeln. Schmelzp. 129 bis 130°. *Nitro-5-methyl-4-phenylcarbimid*, aus Nitro-2-toluidin-1,4. Weiße Prismen. Schmelzp. 49 bis 50°. *Nitro-5-methyl-4-phenylcarbaminsäureäthyläther*. Hellgelbe, kleine Nadeln. Schmelzp. 77 bis 78°. Alle die angeführten Carbimide zersetzen sich unter der längeren Einwirkung von kochendem Wasser und geben neben CO_2 die entsprechenden Carbamide und Basen. *Tr.*

Henri Vittenet. Über die aromatischen Carbimide[1]. — Dieselben wurden nach dem in einer früheren Mitteilung[2]) schon angegebenen Verfahren dargestellt und in guter Ausbeute erhalten.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 952—958. — [2]) Daselbst, S. 586; vergl. das vorangehende Referat.

Nitro-2-dimethyl-4,6-phenylcarbimid, $C_9H_8N_2O_3$ = $CO:N.C_6H_2(CH_3)_2NO_2$, dargestellt aus Nitro-5-xylidin-1,3,4 und überschüssigem $COCl_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 71 bis 72°. Mit absolutem Alkohol erhält man hieraus den *Nitro-2-dimethyl-4,6-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}N_2O_4$ = $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_2.NO_2$. Kleine, bernsteingelbe Prismen. Schmelzp. 125 bis 126°. *Nitro-3-dimethyl-4,6-phenylcarbimid*, $C_9H_8N_2O_3$, erhalten aus Nitro-6-xylidin-1,3,4. Bernsteingelbe Flüssigkeit, die bei 0° fest wird und bei 97 mm bei 212 bis 214° siedet. *Nitro-3-dimethyl-4,6-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{11}H_{14}N_2O_4$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 120°. *Chlor-4-phenylcarbimid*, C_7H_4NOCl = $CO:N.C_6H_4Cl$, bildet, aus p-Chloranilin und $COCl_2$ dargestellt, eine weiße, bei 30 bis 31° schmelzende Kristallmasse. *Chlor-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_9H_{10}NO_2Cl$ = $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4Cl$. Weiße, seideglänzende Blätter. Schmelzp. 68°. *Chlor-3-phenylcarbimid*, farblose Flüssigkeit, die bei 43 mm bei 113 bis 114° siedet. *Chlor-3-phenylcarbaminsäureäthylester*, farblose, viskose Flüssigkeit, die bei 46,5 mm bei 200 bis 201° siedet. *Chlor-2-phenylcarbimid*, farblose Flüssigkeit, Siedep. 114 bis 115° bei 43 mm. *Chlor-2-phenylcarbaminsäureäthylester*, farblose Flüssigkeit, Siedep. 170 bis 172° bei 42 mm. *Jod-4-phenylcarbimid*, C_7H_4NOJ. Kristallmagma, Schmelzp. 45 bis 46°. *Jod-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_9H_{10}NO_2J$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 111 bis 112°. *Methoxy-4-phenylcarbimid*, $C_8H_7NO_2$ = $CO:N.C_6H_4.OCH_3$, aus p-Anisidin dargestellt, farblose Flüssigkeit, Siedep. 132 bis 133° bei 38,5 mm. *Methoxy-4-phenylcarbaminsäureäthylester*, $C_{10}H_{13}NO_3$ = $C_2H_5O.CO.NH.C_6H_4OCH_3$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 63 bis 64°. *α-Naphtylcarbimid* und *α-Naphtylcarbaminsäureäthylester* waren bereits bekannt und sind nur noch nach der genannten Methode dargestellt worden. *β-Naphtylcarbimid*, $C_{11}H_7NO$ = $CO:N.C_{10}H_7$. Weiße Blätter. Schmelzp. 55 bis 56°. *β-Naphtylcarbaminsäureäthylester*, $C_{13}H_{13}NO_2$. Kleine, weiße Nadeln. Schmelzp. 69°.
Tr.

C. Manuelli und E. Ricca-Rosellini. Einwirkung von organischen Basen auf Urethan[1]). — Verfasser haben verschiedene, meist aromatische Basen auf Urethan einwirken lassen und sind hierbei zu symmetrischen Harnstoffderivaten gelangt. $NH_2.CO.OC_2H_5 + 2NH_2R = CO(NHR)_2 + NH_3 + C_2H_5OH$. Das Urethan wurde mit der berechneten Aminmenge gemischt und am Rückflußkühler erhitzt. Urethan und Anilin gibt den bereits bekannten symmetrischen *Diphenylharnstoff* vom Schmelzp. 236°. *Di-m-brom-*

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 124—136.

phenylharnstoff, $C_{13}H_{10}N_2Br_2O$, kleine, seideglänzende Kristalle, Schmelzp. etwa 262°. *Di-o-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O$, Schmelzp. 238°. *Di-m-chlorphenylharnstoff*, Kristalle, Schmelzp. 243°. *Di-p-chlorphenylharnstoff*, Kristalle, die bei 275° unter Zersetzung schmelzen. o-Nitranilin führt Urethan in Cyanursäure über, m-Nitranilin gibt mit Urethan den *Di-m-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_4O_5$, vom Schmelzp. 235°. *Di-p-nitrophenylharnstoff* schmilzt bei 312° unter Zersetzung. *p-Tolylharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, Schmelzp. 263°. Nitrotoluidin (1.2.5) reagiert nicht mit Urethan, während Nitrotoluidin (1.3.4) mit Urethan den *Dinitrotoluolharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_6O_5$, vom Schmelzp. 245° liefert. *Dixylylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$ (1.2.4). Schmelzp. 262°. *Diheptylharnstoff*, $C_{15}H_{32}N_2O$. Kristalle vom Schmelzp. 91°. Verschiedene dieser Körper sind auch von H. Vittenet unabhängig dargestellt und beschrieben worden. *Tr.*

C. Manuelli und E. Comanducci. Einwirkung von primären Aminen auf Urethane[1]). — Verfasser haben Phenyl- und Allylurethan mit verschiedenen Aminen umgesetzt. Beim Phenylurethan verläuft die Reaktion in folgender Weise: $C_6H_5NH.CO.OC_2H_5 + NH_2R = C_6H_5NH.CO.NHR + C_2H_5OH$. Beim Allylurethan wird auch die Amidogruppe durch (NHR) ersetzt. Phenylurethan und Anilin gibt Diphenylharnstoff. *Phenyl-p-chlorphenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}ClN_2O$, entsteht aus Phenylurethan und p-Chloranilin. Schmelzp. 238°. *Phenyl-m-bromphenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}BrN_2O$, Nadeln. Schmelzp. 235 bis 236°. *Phenyl-o-nitrophenylharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$. Hellbraune Nadeln. Schmelzp. 231 bis 233°. *Phenyl-m-nitrophenylharnstoff*. Nadeln. Schmelzp. 197 bis 198°. *Phenyl-p-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2O$. Kristalle. Schmelzp. 259 bis 260°. *Phenyl-m-xylylharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2O$, wurde aus Phenylurethan und 1,2,4-m-Xylidin bereitet. Nadelförmige Kristalle. Schmelzp. 242 bis 243°. *Phenyl-α-naphtylharnstoff*, $C_{17}H_{14}N_2O$. Feine, weiße Nadeln. Schmelzp. 277 bis 278°. *Phenylpiperidylharnstoff*, $C_{12}H_{10}N_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp. 158 bis 159°. *Phenylamylharnstoff*, $C_{12}H_{18}N_2O$, aus Phenylurethan und Amylamin in weißen, bei 238° schmelzenden Prismen erhalten. *Allylurethan*, $C_6H_{11}NO_2$, wurde aus Allylamin und Chlorkohlensäureester als farblose Flüssigkeit vom Siedep. 194,5° bei 757,27 mm erhalten. Dichte 1,004 bei 0°. Allylurethan liefert mit Anilin den Diphenylharnstoff, mit Heptylamin den *Diheptylharnstoff*, $C_{15}H_{32}N_2O$, vom Schmelzp. 91°. *Tr.*

R. Walther und St. Wlodkowski. Zur Darstellung von Acidyl- und Nitrosoderivaten aromatisch alkylierter Harnstoffe[2]). —

---

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 136—148. — [2]) J. pr. Chem. [2] 59, 266—286.

Die Einwirkung von Säurechloriden geschah bei Anwesenheit von Pyridin, das für viele organische Stoffe auch als vorzügliches Lösungsmittel wirkt. Dem Pyridin gegenüber wirkt das Säurechlorid gleichsam als Säure, es spaltet das Pyridin das Säurechlorid unter Addition auf und die Additionsprodukte verändern sich mit dem zu acetylierenden Körper, so daß ein wahres Salz des Pyridins und ein Acidylderivat sich bildet. Die Acetylierung wurde bei Harnstoffen geprüft und sollte hierbei der Einfluß von substituierenden Gruppen ermittelt werden, insbesondere bei den Nitrosoderivaten. Bei der Synthese von Harnstoffen wurde die Umsetzung von Aminen mit cyansaurem Kalium in Eisessig ausgeführt. Als Harnstoff nach der Schotten-Baumannschen Methode benzoyliert werden sollte, trat Zersetzung des Säurechlorids ein, ohne daß bemerkbare Mengen von Benzoylharnstoff entstanden. Die Umsetzung von Harnstoff mit Benzoylchlorid bei Anwendung von Piperidin führte zu einem Produkte vom Schmelzp. 183 bis 186°, in dem vermutlich Benzoylharnstoff vorliegt und das durch Umkristallisieren aus Eisessig seinen Schmelzpunkt bis auf 215 bis 216° erhöht, indem ein benzoyliertes Biuret zu entstehen scheint. Guanidin, Benzoylchlorid und NaOH gaben unter NH_3-Abspaltung *Dibenzoylharnstoff*, $C_{15}H_{12}N_2O_3 = CO(NH.COC_6H_5)_2$. Kleine, weiße Nädelchen. Schmelzp. 210°. Gibt man Benzoylchlorid zu Phenylharnstoff, der in Pyridin gelöst ist, so erhält man *Benzoylphenylharnstoff*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5N(COC_6H_5)CONH_2$. Weiße, verfilzte Nädelchen. Schmelzp. 203 bis 204°. *Acetylphenylharnstoff.* Weiße Nadeln. Schmelzp. 183 bis 184°. Den o-Tolylharnstoff (Schmelzp. 190 bis 191°) bereiteten Verfasser aus o-Toluidin, cyansaurem Kalium und Eisessig. *Benzoyl-o-tolylharnstoff.* Kleine, weiße Nädelchen. Schmelzp. 210°. *Acetyl-o-tolylharnstoff.* Nädelchen. Schmelzp. 168 bis 169° (die Acetylierung erfolgt am besten bei niederer Temperatur). Der *p-Tolylharnstoff* bildet weiße Nädelchen vom Schmelzp. 181 bis 182°. *Acetyl-p-tolylharnstoff.* Nädelchen. Schmelzp. 199 bis 200°. Den Schmelzpunkt des *m-Xylylharnstoffs* fanden Verfasser bei 206 bis 207°, Genz (Ber. 3, 226) gibt den Schmelzp. 186° an. *Benzoyl-m-xylylharnstoff.* Verfilzte Nädelchen. Schmelzp. 220 bis 221°. *Acetyl-m-xylylharnstoff*, Nädelchen. Schmelzp. 201 bis 202°. Der β-Naphtylharnstoff bildet feine, weiße Nädelchen. Schmelzp. 213 bis 214°, erstarrt bei 215 bis 220° wieder und schmilzt dann von neuem bei über 300° unter Zersetzung. In diesem Harnstoff ließ sich bei Anwesenheit von Pyridin weder die Benzoyl- noch die Acetylgruppe einführen, analog verhielt sich der α-Naphtylharn-

stoff (Schmelzp. 213 bis 214°). Durch plötzliches Erhitzen der Naphtylharnstoffe auf 220° entstehen β- bezw. *α-Dinaphtylharnstoffe*, von denen der erste über 300°, der letzte bei 295 bis 296° schmilzt. Von den Nitranilinen läßt sich nur die m-Verbindung in den zugehörigen Harnstoff überführen. Der *m-Nitrophenylharnstoff* bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187 bis 194°. Harnstoffe, bei denen Imidogruppen in Orthostellung zum Substituenten stehen, lassen sich nicht nitrosieren. Die Nitrosierung geschah in Eisessiglösung mit $NaNO_2$. *Nitrosophenylharnstoff*, $C_7H_7N_3O_2 = C_6H_5N(NO).CONH_2$. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp. 95° unter Zersetzung. *Nitroso-m-tolylharnstoff*. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 80° unter Zersetzung. *Nitroso-p-tolylharnstoff*. Hellgelbe Kristalle. Schmelzp. 83°. *Nitroso-β-naphtylharnstoff*, $C_{11}H_9N_3O_2 = C_{10}H_7N(NO).CONH_2$. Kristalle. Schmelzp. 122 bis 123° unter Zersetzung. Als Verfasser solche Nitrosoharnstoffe (Nitrosophenylharnstoff) reduzierten, konnten entsprechende Hydrazinverbindungen nicht erhalten werden. *Tr.*

F. B. Dains. Über die Isoharnstoffäther und andere Derivate von Harnstoffen [1]). — Diese Isoharnstoffäther besitzen sowohl die typische Amidin- als auch die Imidoäthergruppe, unterscheiden sich aber von den Amidinen durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Anilin und von den Imidoäthern durch ihr Verhalten gegen verdünnte Säuren. I. *Bereitung und Eigenschaften der Äther von Isoalphylharnstoffen.* Das schon von Will und Bielschowski [2]) beschriebene *o-Carboditolylimid*, $C_7H_7N{=}C{=}NC_7H_7$, stellte Verfasser dar, indem er den Di-o-tolylthioharnstoff in sorgfältig gereinigtem Benzol mit gelbem HgO entschwefelte. Gelbes Öl. Siedepunkt bei 15 mm 200°. Brechungsindex 1,624. Polymerisiert sich leicht. Beim Erhitzen von o-Carboditolylimid mit absolutem Methylalkohol auf 180 bis 190° entsteht neben geringen Mengen von unveränderter Ausgangssubstanz und o-Carbotoluid der *Methylisodi-o-tolylharnstoff* (o-Tolylimido-o-tolylmethylcarbamat), $C_{16}H_{18}N_2O = C_7H_7.NH.C(OCH_3)(NC_7H_7)$. Das ölige Reaktionsprodukt läßt man drei Tage im Exsiccator stehen und entzieht dann mit Ligroin den Äther. Siedep. 218° bei 29 mm. Entsteht auch durch Einwirkung von Natriummethylat auf o-Carboditolylimid. Frisch bereitet ist der Harnstoff ein farbloses Öl vom Brechungsindex 1,592. Beim mehrmonatlichen Stehen des Öles hatten sich Nadeln vom Schmelzp. 48,5° abgeschieden. Das

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 136—192. — [2]) Ber. 15, 1316; JB. f. 1882, S. 388.

Methylisodi-o-tolylharnstoffhydrochlorid, $C_{16}H_{19}N_2OCl = (C_7H_7NH)_2$ $C(Cl)OCH_3$ oder $(C_7H_7NH)C:(NC_7H_7)OCH_3 . HCl$, bildet sich, wenn man in die eiskalte Benzollösung des Methyläthers trockenes HCl-Gas einleitet. Weißes, an der Luft leicht zersetzliches Kristallpulver. Unterscheidet sich in diesem Punkte von den Hydrochloriden der gewöhnlichen Imidoäther. Spaltet beim Erhitzen in trockenem Zustande CH_3Cl ab und gibt o-Carbotoluid. *Platinsalz von Methyliso-o-carbtoluid*, $C_{32}H_{38}N_4O_2PtCl_6$. Harte, rote Kristalle, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen. *Äthylisodi-o-tolylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$, analog der Methylverbindung dargestellt. Farbloses Öl, Siedep. 215,5° bei 24 mm, Brechungsindex 1,606. Mit HCl-Gas auf 80° erhitzt, spaltet es Äthylchlorid ab. *n-Propylisodi-o-tolylharnstoff*, $C_{18}H_{22}N_2O$. Farbloses Öl, Siedep. 212 bis 214° bei 14 mm. Das Hydrochlorid konnte nicht rein gewonnen werden. *Isobutylisodi-o-tolylharnstoff*, $C_{19}H_{24}N_2O$. Öl, Siedep. 218° bei 18 mm. *Isoamylisodi-o-tolylharnstoff*, $C_{20}H_{26}N_2O$. Öl, Siedep. 206° bei 10 mm. Brechungsindex 1,572. Dargestellt aus dem Diimid und Natriumamylat. *p-Carboditolylimid*, $C_7H_7N{=}C{=}NC_7H_7$. Aus dem entsprechenden Thioharnstoff durch Entschwefelung gewonnen. Hellgelbes Öl, Siedep. 221 bis 223° bei 20 mm. *Methylisodi-p-tolylharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2O$. Helles, dickes Öl, Siedep. 220° bei 15 mm. Spaltet im HCl-Strom CH_3Cl erst bei 100° ab. Neben obigem Methyläther entsteht noch ein Öl vom Siedep. 86 bis 88° bei 14 mm, über dessen Charakter nur Vermutungen vorliegen. *n-Propylisodi-p-tolylharnstoff*, $C_{18}H_{22}N_2O$. Dickes Öl, Siedep. 221° bei 16 mm. *Isoamylisodiphenylharnstoff*, $C_{18}H_{22}N_2O$, aus Natriumamylat und Carbodiphenylimid bereitet. Farbloses Öl, Siedep. 210° bei 15 mm. Brechungsindex 1,594. *Äthylisocarbanilid*, $C_6H_5NH.C(OC_2H_5)(NC_6H_5)$, ist schon von Lengfeld und Stieglitz[1]) als Öl (Siedep. 200° bei 20 mm) beschrieben. Sein Hydrochlorid (Schmelzp. 60 bis 80°) gibt ein *Platinsalz* mit 4 Mol. H_2O in Form von harten, roten Kristallen, die bei 113° unter Zersetzung schmelzen. — II. *Isoacylalphylharnstoffe. Einwirkung von trockenen Säuren auf Carbodiimide.* Mc. Coy hat dargetan, daß das beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid entstehende Monochlorid als ein Isoacylcarbanilid, $C_6H_5NH.C(Cl)(NC_6H_5)$, zu betrachten sei. Den salzartigen Charakter solcher Monochloride beweist Verfasser durch die Bildung von Platindoppelsalzen. *Carbodiphenylimidmonochloroplatinat*, $[(C_6H_5N)_2C]_2H_2PtCl_6$. Behandelt man eine absolut-

---

[1]) Ber. 27, 926; JB. f. 1894, S. 1313.

alkoholische Lösung von Carbodiphenylimid mit H_2PtCl_6 in absolutem Alkohol und konzentriert die Lösung, so entsteht obiges Platinsalz vom Schmelzp. 155 bis 165°, doch nicht ganz rein. Fügt man Äther zur klaren alkoholischen Lösung, so entspricht es der obigen Formel. *Carbodiphenylimiddichloroplatinat*, $[(C_6H_5N)_2C].H_2PtCl_6$. Wurde zufällig aus absolut-alkoholischer Lösung von Äthylisodiphenylharnstoff und H_2PtCl_6 in rotbraunen Nadeln erhalten. *o-Carboditolylimiddichlorid*, $C_{15}H_{16}N_2Cl_2 = C_7H_7N:C(NHC_7H_7)Cl.HCl$. Wenn man sehr reines o-Carboditolylimid in 20 Tln. Benzol löst und HCl einleitet, entsteht das genannte Chlorid. Harte, körnige Kristalle, die bei 235 bis 237° unter Zersetzung schmelzen. Feuchtigkeit zersetzt es in HCl und o-Carbtoluid. *o-Carboditolylimidmonochloroplatinat*, $[(C_7H_7N)_2C]_2H_2PtCl_6$. Gelbes Salz, das bei 146 bis 148° anfängt, sich zu zersetzen und bei etwa 155° völlig geschmolzen ist. *p-Carboditolylimidmonochloroplatinat.* Gelbes Salz, schmilzt zwischen 155 und 160°. *p-Carboditolylimidsesquichlorid*, $(C_{15}H_{14}N_2)_2.3HCl$. Entsteht in einer 5proz. Benzollösung des reinen p-Carboditolylimids durch HCl. Große Kristalle, Schmelzp. 126 bis 127°. Analog bildet sich aus Carboallylphenylimid das *Carboallylphenylimidsesquichlorid*, $[(C_6H_5N)C(C_3H_5N)]_2.3HCl$. Während Lengfeld und Stieglitz solche Chloride für Gemische von Mono- und Dichloriden hielten, nimmt Verfasser in ihnen Analoga der Hydrochloride der Isocyanide $(RNC)_2.3HCl$, an. Verfasser hat ferner die Einwirkung organischer Säuren auf die Carbodialphylimide untersucht, um auf diese Weise zu Isoacylharnstoffen vom Typus RNH.C(RN)OAc zu gelangen. Es zeigte sich, daß Essigsäure und Ameisensäure mit den Carbodiimiden selbst bei niederen Temperaturen reagieren, doch konnten die gewünschten Derivate nicht isoliert werden, da Acylisoharnstoffe scheinbar nur als intermediäre Produkte auftreten. — III. *Carboallylphenylimid.* Der von Bizio[1]) als Carboallylphenylimid beschriebene Körper ist Allylphenylharnstoff und schmilzt bei 113° und nicht, wie Maly angibt, bei 97°. Ein nahezu reines Carboallylphenylimid konnte Verfasser aus Allylphenylthioharnstoff durch Entschwefeln mit HgO erhalten. Dieses Diimid ist ein gegen 200° siedendes Öl, das mit HCl ein Sesquichlorid bildet. — IV. *Chemisches Verhalten der Isoharnstoffäther.* Äthylisodiphenylharnstoff wird durch Wasser nicht zersetzt. Mit trockenem HCl vereinigen sich die Isoharnstoffäther zu kristallinischen Hydrochloriden, die beim trockenen Erhitzen oder in wässeriger Lösung

[1]) JB. f. 1861, S. 497.

in Alkylchloride und Dialphylharnstoffe zerfallen. Eisessig bildet mit den Isoharnstoffäthern Essigäther und Dialphylharnstoffe. Verdünnte Schwefelsäure wirkt weniger rasch als Salzsäure unter Abspaltung von Alkohol. Gegen basische Reagenzien (Ammoniak, Anilin) sind die Isoharnstoffäther sehr beständig. Erst beim Erhitzen von Äthylisodiphenylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 190 bis 200° war eine geringe Umsetzung zu Di-o-tolylguanidin bemerkbar. Ähnlich, d. h. ziemlich indifferent, erhalten sich die Äther beim Erhitzen mit Anilin. Als Äthylisodiphenylharnstoff für sich fünf Stunden auf 295 bis 300° erhitzt wurde, war C_2H_4 neben Carbanilid und polymerisiertem Carbodiphenylimid entstanden. Auch gegen Ätzalkalien sind die Harnstoffäther selbst in der Hitze beständig. Beim Erhitzen von Äthylisodiphenylharnstoff im H_2S-Strom begann erst bei 180 bis 190° geringe Zersetzung unter Bildung von Anilin, Mercaptan und Carbanilid. Wird Äthylisodiphenylharnstoff mit CS_2 einige Stunden im Rohr auf 170° erhitzt, so entsteht COS, Phenylsenföl und Thiocarbanilid. Es wurde dann das Verhalten der Harnstoffäther gegen Säurechloride studiert. Gibt man frisch destilliertes Acetylchlorid zu einer Benzollösung von Äthylisocarbanilid und läßt längere Zeit stehen, so hat sich neben Carbanilid Acetyldiphenylharnstoff gebildet. Wendet man *Benzoylchlorid* anstatt Acetylchlorid an, so erhält man neben Carbanilid *Benzoyldiphenylharnstoff*, $C_{20}H_{16}N_2O_2$ $= C_6H_5NH.CO.N(COC_6H_5)C_6H_5$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 131°. — V. *Carbonyldiurethan.* Die Darstellungsweise dieses bereits von Folin beschriebenen Körpers wurde etwas modifiziert, indem in eine mit Eis gekühlte Lösung von Phosgen in Benzol eine Mischung von Urethan und Pyridin eingetragen wurde. Gegen Säuren ist das Carbonyldiurethan sehr beständig, mit Ätzalkalien bildet es lösliche Salze. Mit Natriumäthylat entsteht das Natriumsalz, $C_7H_{11}N_2O_5Na$. Suspendiert man das Silbersalz in Äther und läßt Äthyljodid mehrere Tage einwirken, so erhält man den *Äthoxyäther des Carbonyldiurethans*, $C_9H_{16}N_2O_5 = (C_2H_5O)C$ $(:NCOOC_2H_5)NH.COOC_2H_5$. Farbloses Öl. Spaltet beim Behandeln mit trockenem HCl Chloräthyl ab. Die gleiche Zersetzung tritt mit wässeriger Salzsäure ein. Mit alkoholischem Ammoniak setzt sich der Äthoxyäther zu Guanidindicarboxylat (Schmelzp. 163°) um. Erhitzt man Carbonyldiurethan mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100°, so entsteht neben CO_2 und Alkohol Allophansäureäther. Wird der Harnstoff bei 100° mit 28proz. Ammoniak behandelt oder mit konzentriertem Ammoniak in der Kälte zusammengebracht, so resultiert das Ammoniumsalz des Carbonyl-

diharnstoffs, $CO(NHCONH_2)_2$, der als zweibasische Säure reagiert und ein Silbersalz, $C_3O_3H_4Ag_2$, liefert. *Tr.*

Julius Stieglitz und R. H. Mc. Kee. Über die Darstellung von Alkylisoharnstoffen aus Cyanamiden[1]. — Leitet man in die Lösung von kristallisiertem Cyananilid in absolutem Äthylalkohol unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas ein, trägt nach zweitägigem Stehen die Mischung in überschüssige 15proz. KOH und nimmt das Öl mit Äther auf, so erhält man nach dem Abdunsten der mit K_2CO_3 getrockneten ätherischen Lösung den *Äthylisophenylharnstoff* oder Iminophenylcarbaminsäureester, $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5NH.C(:NH).OC_2H_5$, neben geringen Mengen von Phenylharnstoff, Triphenylmelaminen u. s. w. Um von diesen Beimengungen den Harnstoffäther zu trennen, nimmt man ihn nochmals mit leicht siedendem Ligroin (40 bis 60°) auf und destilliert dann fraktioniert. Der ölige Harnstoffäther siedet bei 19 mm bei 138,5° und bildet ein wasserhelles, brenzlich riechendes Öl, dessen Brechungsexponent 1,5575 bei 23° ist. Das *Platinsalz* des Harnstoffäthers, $(C_9H_{12}N_2O)H_2PtCl_6$, bildet ein tiefgelbes Salz. Der Harnstoffäther ist hiernach eine einsäurige Base. Bei 78° wird der Äther durch trockenes HCl-Gas in Phenylharnstoff, $C_6H_5NHCO.NH_2$ (Schmelzp. 145°), und in Chloräthyl gespalten. *Tr.*

R. Stollé. Über das Oxim des Diphenylharnstoffs[2]. — Wird Thiocarbanilid mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung, die man durch Umsetzung von Natriumalkoholat und einer alkoholischen Lösung von $NH_2OH.HCl$ erhalten hat, unter Zusatz von Bleioxyd einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, filtriert man dann und engt das Filtrat stark ein, so erhält man nach längerem Stehen eine in weißen, filzigen Nadeln kristallisierende Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 151° zeigte und das *Oxim des Diphenylharnstoffs*, $C_{13}H_{13}N_3O$, darstellt. *Tr.*

Henri Vittenet. Über symmetrische Chlor-, Brom-, Jod-, Diphenylcarbamide[3]. — *1.4-Dichlordiphenylcarbamid*, $C_{13}H_{10}N_2Cl_2O = CO(NH.C_6H_4Cl)_2$, wird durch zweistündiges Erhitzen von p-Chloranilin (2 Mol.) und Phenylcarbonat (1 Mol.) auf 200° erhalten. Zur Entfernung des gebildeten Phenols wäscht man das Reaktionsprodukt mit kaltem Benzol. Weiße Nadeln, in siedendem Alkohol wenig löslich. Schmelzp. 306 bis 307°. Ist bereits auf andere Weise von Beilstein und Kubatow dargestellt. *1.3-Dichlor-*

[1]) Ber. 32, 1494—1496. — [2]) Daselbst, S. 2238. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 302—306.

diphenylcarbamid. Weiße Nadeln, Schmelzp. 245°, in siedendem Alkohol wenig löslich. *1.2-Dichlordiphenylcarbamid.* Nadeln, löslich in Alkohol, Schmelzp. 235 bis 236°. *1.4-Dibromdiphenylcarbamid,* $C_{13}H_{10}N_2Br_2O$. Feine, weiße Flitter, die bei 330° sublimieren, ohne vorher zu schmelzen. Ist bereits auf anderem Wege von Otto dargestellt worden. *1.3-Dibromdiphenylcarbamid.* Weiße Nadeln, Schmelzp. 263°, löslich in siedendem Alkohol. *1.2-Dibromdiphenylcarbamid,* weiße Nadeln, Schmelzp. 219 bis 220°. Dieselben chlorierten und bromierten Diphenylcarbamide hat Verfasser auch aus $COCl_2$ und den Aminen bereitet. *1.4-Dijoddiphenylcarbamid,* $C_{13}H_{10}N_2J_2O$, feine, weiße Nadeln (aus Essigsäure), welche, ohne zu schmelzen, sich sublimieren lassen und das Jod sehr fest gebunden enthalten. *Tr.*

Henri Vittenet. Über symmetrische Dinitrodiphenylcarbamide[1]). — Verfasser hat substituierte Diphenylcarbamide durch Erhitzen von Phenylcarbonat mit substituierten Aminen dargestellt. *1.4-Dinitrodiphenylcarbamid,* $C_{13}H_{10}N_4O_5 = CO(NH.C_6H_4NO_2)_2$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln, die über 310°, ohne zu schmelzen, sublimieren. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht ein Zinndoppelsalz des entsprechenden Amidokörpers in weißen Lamellen, entsprechend der Formel $CO(NH.C_6H_4NH_2.HCl)_2SnCl_2$. Durch Zerlegung der Zinnverbindung mittels H_2S gelangt man zum *1.4-Diamidodiphenylcarbamid,* $C_{13}H_{14}N_4O$. Feine, weiße Nadeln, löslich in siedendem Wasser und Alkohol, die, ohne zu schmelzen, gegen 310° sublimieren. Diese Base ist bereits von Schiff und Ostrogovich auf andere Weise erhalten worden. Als Nebenprodukt entstand bei obiger Reduktion das p-Phenylendiamin. *1.3-Dinitrodiphenylcarbamid.* Läßt man m-Dinitranilin und Phenylcarbonat drei Stunden bei 200° miteinander reagieren, so entsteht ein Reaktionsprodukt, das beim Umkristallisieren aus Alkohol weiße und hellgelbe Kristalle liefert, die sich als zwei verschieden gefärbte, ineinander überführbare Modifikationen vom gleichen Schmelzp. 242° erwiesen. Die aus beiden Modifikationen durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure hergestellten Zinndoppelsalze entsprechen der Formel $CO(NH.C_6H_4.NH_2.HCl)_2SnCl_2 + 2^1/_2H_2O$. Die Chlorhydrate sowie die freie Base aus beiden Modifikationen sind identisch, ein Zeichen, daß diese Derivate keine Isomerie aufweisen. *1.3-Diamidodiphenylcarbamid,* $C_{13}H_{14}N_4O$. Weiße Nadeln, löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Schmelzp. 208 bis 209°. *1.2-Dinitrodiphenylcarbamid.* Hellgelbe Kristalle,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 148—158.

Schmelzp. 225°. Gibt ein dem obigen Isomeren analoges Zinndoppelsalz ohne Kristallwasser. *1.2-Diamidodiphenylcarbamid.* Feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 243 bis 245°, sublimiert. *Tr.*

A. Offret und H. Vittenet. Über drei Kristallformen des symmetrischen m-Dinitrodiphenylcarbamids [1]). — Verfasser haben an diesem Körper drei verschiedene Kristallformen beobachtet, die sie mit α, β, γ bezeichnen. Die α-Form bildet gelbe Kristalle, die β-Form weiße Nadeln, die γ-Form gelbe Blätter. Der erste Teil der Arbeit behandelt die Bedingungen, unter denen man diese Kristallformen erhält und die Stabilität dieser Kristalle. Der zweite Teil enthält die Beschreibung der kristallographischen und optischen Eigenschaften. Die γ-Form ist nur bei gewöhnlicher Temperatur beständig, die β-Form bis 180°, die α-Form bis zur Schmelztemperatur 242°. Die beiden ersten Formen verwandeln sich durch trockene Wärme in die α-Form um und ist dieses Phänomen nicht umkehrbar. *Tr.*

E. Fromm und M. Bloch. Umwandlung von Dithiocarbaminsäureestern. R.NH.CS.SR' in Ester der Imidodithiokohlensäure R.N:C(SR')$_2$ [2]). — Nach früheren Versuchen ist bekannt, daß Imidodicarbonsäuretrithiodibenzylester, $C_7H_7S.CO.NH.CS\,SC_7H_7$, mit Benzylchlorid und Natronlauge nach folgender Gleichung reagiert: $C_7H_7S.CON:C(SH)S.C_7H_7 + NaOH + C_7H_7Cl = NaCl + H_2O + C_7H_7S.CO.N:C(SC_7H_7)_2$. Das hierbei entstehende Trithiobenzylderivat ist als ψ-Imidodicarbonsäuretrithiobenzylester zu bezeichnen und als Derivat der Imidodithiokohlensäure aufzufassen. Um festzustellen, ob auch in anderen Fällen die Gruppe NH.CS.SR in einer tautomeren Form reagiert, haben Verfasser diese Reaktion noch weiterhin geprüft. Aus Phenylsenföl und Benzylmercaptan entsteht der *Phenyldithiocarbaminsäurebenzylester*, $C_{14}H_{13}NS_2 = C_6H_5NH.CS.S.C_7H_7$, der farblose Kristalle vom Schmelzp. 84 bis 85° bildet. Hieraus erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid und Natronlauge den *Phenylimidodithiokohlensäuredibenzylester*, $C_{21}H_{19}NS_2 = C_6H_5N:C(SC_7H_7)_2$. Farblose Kristalle vom Schmelzp. 64 bis 65°. Daß dieser Körper nicht etwa ein Phenylbenzyldithiourethan, $C_6H_5N(C_7H_7)CS.SC_7H_7$, darstellt, ergibt sich bei der Spaltung mit kochender, rauchender Salzsäure. *Tr.*

W. R. Orndorff und F. A. Richmond. Phenylsenföl als Reagens zum Nachweis von alkoholischen Hydroxylgruppen [3]). —

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 788—797. — [2]) Ber. 32, 2212—2214. — [3]) Amer. Chem. J. 22, 458—472.

Phenylisocyanat, $C_6H_5N:C:O$, verbindet sich sehr leicht mit Alkoholen, Phenolen und Oximen unter Bildung von Urethanen. Wäre das Phenylisocyanat leicht zu beschaffen, so wäre es ein sehr wertvolles Reagens für den Nachweis vieler Verbindungen. Verfasser haben nun versucht, ob das analog konstituierte, leichter zu beschaffende Phenylsenföl das Phenylisocyanat ersetzen könne. Allerdings reagiert es mit Alkoholen unter Bildung von Thiourethanen, es gibt mit einwertigen Alkoholen der Paraffinreihe, gleichgiltig ob sie primär, sekundär oder tertiär sind, gut kristallisierte Thiourethane, mit ungesättigten, mehrwertigen Alkoholen der Fettreihe, Phenolen, aromatischen Alkoholen und ähnlichen Produkten reagiert es hingegen nicht. Es zeigt also dieses Reagens eine beschränkte Anwendung. Mit Äthylalkohol entsteht *Äthylphenylsulfocarbamat* (Schmelzp. 71 bis 72°). Analoge Produkte sind *Methylphenylsulfocarbamat*, $C_8H_9NOS = C_6H_5NH.CS.OCH_3$. Weiße Kristalle, Schmelzp. 97°. *Propylphenylsulfocarbamat*, $C_{10}H_{13}NOS$. Weiße, trikline Nadeln, Schmelzp. 48°. *Isopropylphenylsulfocarbamat*, weiße Kristalle, Schmelzp. 80,5°. *Tertiärbutylphenylcarbamat.* Lange, weiße Nadeln, die sehr leicht schmelzen. *Isoamylphenylsulfocarbamat*, $C_{12}H_{17}NOS$, Kristalle vom Schmelzp. etwa 21°. *Tr.*

Br. Pawlewski. Überführung von Phenylcarbylamin und Phenylsenföl in Acetanilid [1]). — Bekanntlich reagiert Phenylcarbylamin mit Eisessig unter Bildung von Formanilid und etwas Acetanilid, $C_6H_5NC + 2C_2H_4O_2 = C_6H_5NH.COH + C_4H_6O_3$. Als Verfasser nun Phenylcarbylamin mit Thioessigsäure stark erhitzte, entstanden brennbare Gase, auch H_2S, und *Acetanilid*, C_8H_9NO, Schmelzp. 117 bis 120°, war anstatt Formanilid bezw. Thioformanilid gebildet. Unter Wasser schmilzt Acetanilid nach Verfasser bei 86 bis 87°. Es wurde ferner die Löslichkeit desselben in Wasser bestimmt. $t_{20^0} = 0{,}46$ Proz., $t_{30^0} = 0{,}53$ Proz., $t_{40^0} = 0{,}65$ Proz., $t_{50^0} = 0{,}84$ Proz., $t_{60^0} = 1{,}12$ Proz., $t_{70^0} = 1{,}77$ Proz., $t_{80^0} = 3{,}45$ Proz. Nach Werner wird Phenylsenföl durch Erhitzen mit Essigsäure im Rohr bei 135 bis 140° in Acetanilid übergeführt. Viel rascher wirkt auf Phenylsenföl die Thioessigsäure. Auch Dichloressigsäure reagiert auf Phenylcarbylamin und Phenylsenföl leicht und liefert in beiden Fällen *Dichloracetanilid*, $C_6H_5.NHCO.CHCl_2$ (Schmelzp. 117 bis 119°), in Wasser ist es sehr wenig löslich. $t_{20^0} = 0{,}009$ Proz., $t_{100^0} = 0{,}49$ Proz., schmilzt nicht unter Wasser. *Tr.*

E. Grosch. Über o-Chlorphenylsenföl [2]). — Es wird zunächst

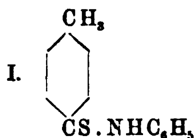
[1]) Ber. 32, 1425—1426. — [2]) Daselbst, S. 1088—1089.

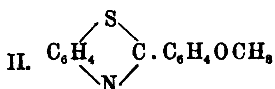
darauf hingewiesen, daß die von A. W. Hofmann und Paul Meyer beschriebene Verbindung nur p-Chlorphenylsenföl war und demgemäß auch der hierzu dienende Thioharnstoff unreine Paraverbindung gewesen sei. Aus o-Chloranilin, CS_2, und alkoholischem KOH erhält man nicht Di-o-Chlorphenylthioharnstoff, sondern ein Öl, das wohl chlorphenylthiocarbaminsaures Chloranilin, $C_6H_4Cl.NH.CS.SH(NH_2.C_6H_4Cl)$, darstellt. Glatt läßt sich hingegen der *Di-o-chlorphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{10}N_2SCl_2$, aus o-Chloranilin und Thiophosgen gewinnen, wenn man in Benzollösung arbeitet. Derselbe schmilzt bei 141°. (P. Meyer gibt 145° an.) Das *o-Chlorphenylsenföl*, C_7H_4NSCl, kann man direkt aus Thiophosgen und o-Chloranilin erhalten, wenn man die Komponenten im Verhältnis 1:3 Mol. aufeinander reagieren läßt. Dasselbe bildet ein Öl vom Siedep. 248° und gibt mit Anilin den *o-Chlordiphenylthioharnstoff*, $C_{13}H_{11}N_2SCl$, vom Schmelzp. 163°. *Tr.*

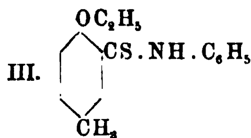
Ludwig Gattermann. Eine Synthese aromatischer Thioanilide[1]). — Nach Leuckart vereinigt sich Phenylcyanat bei Gegenwart von $AlCl_3$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenoläthern zu Aniliden von Carbonsäuren. Verfasser hat nun an Stelle der Cyanate Senföl angewandt und benutzt, um die Reaktion zu stande zu bringen, ein sehr wirksames Aluminiumchlorid, das er aus Aluminium und gasförmiger Salzsäure bereitete. Bei sehr leicht eintretender Reaktion verdünnt man mit CS_2 und trägt $AlCl_3$ unter Kühlung ein. Nachträgliches Erhitzen begünstigt meist die Ausbeute. Die Synthese verläuft in zwei Phasen, $C_6H_5NCS + HCl = C_6H_5NH.CS.Cl$; $C_6H_5.\underline{|H + Cl|}.CS.NH.C_6H_5 = HCl + C_6H_5CSNHC_6H_5$. Bei Homologen des Benzols tritt das Senföl in p-Stellung zu einem Alkylrest. Bei Phenoläthern bilden sich p-Thioanilide, bei den Äthern der Homologen des Phenols wirkt der Phenolätherrest und nicht die Alkylgruppe orientierend. Ist in einem Phenoläther die p-Stellung zu dem Oxyalkylrest durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt, so erfolgt die Synthese in o-Stellung zum Oxyalkylrest. Diese Thioanilide werden in alkoholischer Lösung durch Jod in Sauerstoffanilide verwandelt. Benzol, Phenylsenföl und $AlCl_3$ geben neben *Thiobenzanilid* (Schmelzp. 98°) einen in Alkali unlöslichen Körper, das *Phenylsenfölsulfid* (Schmelzp. 154°). Toluol und Phenylsenföl geben ein *Thioanilid*, $C_{14}H_{13}NS$ (Formel I), vom Schmelzp. 140 bis 141°, das bei der Spaltung p-Toluylsäure gibt. Aus o-Xylol und Phenylsenföl entsteht ein *Thioanilid*, $C_{15}H_{15}NS$, das gelbe Prismen bildet,

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 572—594.

bei 106 bis 107° schmilzt und bei der Spaltung o-Xylylsäure gibt. m-Xylol liefert das *Thioanilid*, $C_{15}H_{15}NS$. Citronengelbe Prismen. Schmelzp. 106,5 bis 107,5°. Bei Toluol und Tolylsenföl entsteht neben dem *Thioanilid*, $C_{15}H_{15}NS$, große, gelbe Kristalle, Schmelzp. 165 bis 166°, noch das *Senfölsulfid*, $C_{16}H_{14}N_2S_3$; hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 183 bis 184°. Anisol und Phenylsenföl liefern ein *Thioanilid*, $C_{14}H_{13}NSO$. Lange, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 153 bis 154°, gibt bei der Oxydation mit Ferricyankalium einen neuen Körper, $C_{14}H_{11}NSO$ (Formel II). Farblose Nadeln, Schmelzp. 134 bis 135°.







Aus Phenetol entsteht das *Thioanilid*, $C_{15}H_{15}NSO$, hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 143°, das Oxydationsprodukt, $C_{15}H_{13}NSO$, bildet farblose Blättchen vom Schmelzp. 120°. o-Kresolmethyläther und Phenylsenföl geben das *Thioanilid*, $C_{15}H_{15}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 177°, bei der Verseifung entsteht o-Homoanissäure (Schmelzp. 193°). Analog erhält man aus o-Kresoläthyläther das *Thioanilid*, $C_{16}H_{17}NSO$. Lange, gelbe Nadeln, Schmelzp. 169°. Die bei der Verseifung entstehende Säure $C_{10}H_{12}O_3$ bildet farblose Nadeln, Schmelzp. 199°. Aus m-Kresolmethyläther entsteht das Thioanilid, $C_{15}H_{15}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 96°, gibt bei der Spaltung die m-Homoanissäure (Schmelzp. 176°). m-Kresoläthyläther bildet das *Thioanilid*, $C_{16}H_{17}NSO$. Nadeln, Schmelzp. 117°. Spaltungssäure, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)CH_3 . COOH$ (1.3.4). Farblose Nadeln, Schmelzp. 146°. p-Kresoläthyläther führt zu dem Thioanilid, $C_{16}H_{17}NSO$ (Formel III). Derbe, gelbe Nadeln, Schmelzp. 111°. Thymolmethyläther gibt mit Phenylsenföl das *Thioanilid*, $C_{18}H_{21}NSO$. Prismatische, gelbe Kristalle, Schmelzp. 132 bis 133°. Thymoläthyläther führt zu dem *Thioanilid*, $C_{19}H_{23}NSO$. Gelbe Prismen, Schmelzp. 147 bis 148°. Resorcindiäthyläther gibt das *Thioanilid*, $C_{17}H_{19}NSO_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 121°. Phenyloxyd und Phenylsenföl geben die *Verbindung* $C_{19}H_{15}NSO = 1.4 . C_6H_4(OC_6H_5)CSNHC_6H_5$, gelbe Blätter, Schmelzp. 133°. Analog entstehen aus α- bezw. β-Naphtylmethyläther die *Verbindungen* $C_{18}H_{15}NSO = (OCH_3).C_{10}H_6.CSNHC_6H_5$, von denen die α-Form gelbe, prismatische Kristalle (Schmelzp. 179°), die β-Form derbe, gelbe Kristalle, Schmelzp. 141°, darstellt. α- bezw. β-Methyläthyläther liefern die *Verbindungen* $C_{19}H_{17}NSO$. Gelbe Nadeln,

Schmelzp. 199 bis 200° und gelbe Kristalle, Schmelzp. 164 bis 165°. Chloranisol, bezw. Bromanisol geben mit Phenylsenföl die *Verbindungen* $C_{14}H_{12}NSClO$, bezw. $C_{14}H_{12}NS.BrO$, das Halogen steht in 2, der Senfölrest in 4. Erstere Verbindung bildet gelbe Blätter, Schmelzp. 205°, letztere derbe, gelbe Nadeln, Schmelzp. 204°. Die analoge *Verbindung* $C_{14}H_{12}NSJO$ besteht aus gelben Nadeln, Schmelzp. 206,5°. *Verbindung* $C_{15}H_{14}NSClO = C_6H_3(OC_2H_5)Cl.CSNHC_6H_5$ (1.2.4), aus Chlorphenetol. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 195,5°. *Verbindung* $C_{28}H_{24}N_2S_2O_2 = (CH_2.OC_6H_4CSNHC_6H_5)_2$ aus Äthylendiphenyl. Gelbe, glänzende Kristallblättchen, Schmelzp. 255°. Analoge Versuche mit o-Tolylsenföl führten zu folgenden Produkten: Mit Anisol entstand die *Verbindung* $C_{15}H_{15}NSO = 1.4.(OCH_3).C_6H_4.CS.NHC_7H_7$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 95°, mit Phenetol die *Verbindung* $C_{16}H_{17}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 106°, mit o-Kresoläthyläther die *Verbindung* $C_{17}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 137°. m-Tolylsenföl gab mit Anisol die *Verbindung* $C_{15}H_{15}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 125°, mit Phenetol die *Verbindung* $C_{16}H_{17}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 130°. p-Tolylsenföl und Anisol geben die *Verbindung* $C_{15}H_{15}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 157°, Phenetol die *Verbindung* $C_{16}H_{17}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 151° und Kresoläthyläther die *Verbindung* $C_{17}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 185°. m-Xylylsenföl und Phenetol geben die *Verbindung* $C_{17}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln (Schmelzp. 139 bis 140°), o-Kresoläthyläther gibt die *Verbindung* $C_{18}H_{21}.NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 132 bis 133°. Pseudocumylsenföl und o-Kresoläthyläther führen zu der *Verbindung* $C_{19}H_{23}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 143°. p-Anisylsenföl und Anisol bezw. Phenetol geben die *Verbindungen* $C_{15}H_{15}NSO_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 148° und $C_{16}H_{17}NSO_2$. Lange, gelbe Nadeln, Schmelzp. 154,5°. p-Phenetylsenföl und Anisol bezw. Phenetol liefern die *Verbindungen* $C_{16}H_{17}NSO_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 135,5° und $C_{17}H_{19}NSO_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 151°. Aus letzterer entsteht das *Oxydationsprodukt*, $C_{17}H_{17}NSO_2$. Farblose Nadeln, Schmelzp. 163°. p-Chlorphenylsenföl gibt mit Anisol, Phenetol und Kresoläthyläther, α-Naphtylmethyläther sowie α-Naphtyläthyläther die folgenden *Verbindungen*, $C_{14}H_{12}NSClO$. Derbe, gelbe Prismen, Schmelzp. 182°, $C_{15}H_{14}NSClO$. Gelbe Prismen, Schmelzp. 194 bis 195°, $C_{16}H_{16}NSClO$. Gelbe Prismen, Schmelzp. 203°, $C_{18}H_{14}NSClO$. Hellgelbe Prismen, Schmelzp. 205 bis 206° und $C_{19}H_{16}NSClO$. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 191 bis 192°. Aus m-Bromphenylsenföl und Anisol, Phenetol, o-Kresoläthyläther, α-Naphtylmethyläther, α-Naphtyläthyläther wurden die folgenden

Verbindungen bereitet. $C_{14}H_{12}NSBrO$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 150 bis 151°. $C_{15}H_{14}NSBrO$. Feine, gelbe Nadeln, Schmelzp. 139°, $C_{16}H_{16}NSBrO$. Nadeln, Schmelzp. 144°, $C_{18}H_{14}NSBrO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 149 bis 150°, $C_{19}H_{16}NSBr.O$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 159 bis 160°. Das noch nicht bekannte *m-Bromphenylsenföl*, C_7H_4NSBr, wurde aus m-Bromanilin und Thiophosgen bereitet und bildet ein kristallinisch erstarrendes Öl vom Siedep. 256°. Aus α-Naphtylsenföl und Anisol, Phenetol, o-Kresoläthyläther, α-Naphtylmethyläther, α-Naphtyläthyläther wurden die folgenden *Verbindungen* bereitet. $C_{18}H_{15}NSO = 1.4.OCH_3.C_6H_4.CS.NHC_{10}H_7$. Tiefgelbe Prismen, Schmelzp. 147 bis 148°, $C_{19}H_{17}NSO$. Gelbe Prismen, Schmelzp. 156 bis 157°, $C_{20}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 154 bis 155°, $C_{22}H_{17}NSO$. Hellgelbe Nadeln, Schmelzp. 196 bis 197°, $C_{23}H_{19}NSO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 144 bis 145°. β-Naphtylsenföl bildet mit Anisol, bezw. Phenetol die *Verbindungen* $C_{18}H_{15}NSO$. Gelbe Tafeln, Schmelzp. 158 bis 159°, $C_{19}H_{17}NSO$. Gelbe Tafeln, Schmelzp. 148 bis 149°. m-Phenylensenföl und Anisol, bezw. Phenetol liefern die *Verbindungen* $C_{22}H_{20}N_2S_2O_2 = m.C_6H_4(NH.CS.C_6H_4OCH_3)_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 218 bis 219° und $C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$. Kleine, gelbe Nadeln, Schmelzp. 233°. p-Phenylensenföl und Anisol, bezw. Phenetol, setzen sich um zu den *Verbindungen* $C_{22}H_{20}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 281° und $C_{24}H_{24}N_2S_2O_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 293°. Benzidinsenföl und Anisol, bezw. Phenetol geben die *Verbindungen* $C_{28}H_{24}N_2S_2O_2 = (C_6H_4NH.CS.C_6H_4OCH_3)_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 302 bis 303° und $C_{30}H_{28}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. etwa 293°. o-Tolidinsenföl und Anisol bezw. Phenetol liefern die *Verbindungen* $C_{30}H_{28}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol), Schmelzp. 250 bis 252° und $C_{32}H_{32}N_2S_2O_2$. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 235 bis 236°. o-Dianisidinsenföl und Anisol bezw. Phenetol geben die *Verbindungen* $C_{30}H_{28}N_2S_2O_4$. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 222 bis 224° und $C_{32}H_{32}N_2S_2O_4$. Gelbe Blättchen, Schmelzp. 233 bis 235°. *Tr.*

A. Hugershoff. Beobachtungen bei der Darstellung aromatischer Thioharnstoffe [1]. — Bekanntlich verläuft die Bildung von aromatischen Thioharnstoffen aus Aminen und Schwefelkohlenstoff in den meisten Fällen sehr langsam. Verfasser zeigt nun, daß, wenn man Anilin, CS_2, Alkohol und Schwefel erhitzt, eine heftige H_2S-Entwickelung erfolgt, und daß man unter Zusatz von 10 Proz. Schwefel durch einstündiges Erhitzen eine quanti-

[1]) Ber. 32, 2245—2249.

tative Ausbeute von Diphenylthioharnstoff erzielt. Andere Amine verhalten sich dem Anilin analog. Als nach dieser Methode aus p-Toluidin der p-Ditolylthioharnstoff dargestellt werden sollte, entstand als Zwischenprodukt *p-tolyldithiocarbaminsaures p-Toluidin*, $C_{15}H_{18}N_2S_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.SH.NH_2.C_6H_4.CH_3$. Seideähnliche, farblose, schuppige Kristalle, die bei 54° unter Zersetzung schmelzen und beim Liegen an der Luft unter Abgabe von H_2S in den obigen Harnstoff übergingen. Weitere Versuche, die angestellt wurden, um die Wirkung des Schwefels zu erklären, zeigten, daß zwischen Anilin und reinem CS_2 im Tageslicht die Reaktion bedeutend rascher verläuft als im Dunkeln, wo eine Zerlegung des CS_2 unter Schwefelabscheidung nicht erfolgen kann. Es ist also Schwefel zu dieser Reaktion nötig, es bildet sich vermutlich ein Additionsprodukt, das leicht wieder Schwefel abspaltet. Es scheint somit eine katalytische Wirkung vorzuliegen. *Tr.*

A. Hugershoff. Über die Acylderivate der aromatischen Thioharnstoffe. Isomerie und Konstitution derselben[1]). — Nach Werner werden die meisten Thioharnstoffe durch Essigsäureanhydrid in Senföle und acetylierte Amine gespalten. Löst man jedoch den Thioharnstoff bei 80° in Essigsäureanhydrid, so entstehen, wie Verfasser gefunden hat, Acetylverbindungen der Thioharnstoffe. Dem Essigsäureanhydrid analog verhalten sich Propionsäure- und Isovaleriansäureanhydrid. Diese Acylverbindungen unterscheiden sich von ihren Muttersubstanzen dadurch, daß sie durch HgO nicht entschwefelt, sondern in schwer lösliche Quecksilbersalze verwandelt werden. Diese Acylverbindungen sind selbst in sehr verdünntem Alkali löslich und lassen sich aus solchen Lösungen durch CO_2 wieder abscheiden. Es scheint durch den Eintritt des Acylradikals eine Isomerisation zu erfolgen, als Zwischenprodukt tritt vermutlich ein labiles Acylderivat auf, das wenig beständig ist und bei der angewandten Temperatur in die stabile saure Form umgelagert wird. Beim Phenylthioharnstoff gelingt es auch, die labile Form zu fassen. Diese labile Form geht sowohl durch Erhitzen als auch durch Alkalien in die stabile Form über. Bei der Darstellung der Acylderivate von disubstituierten Thioharnstoffen ist die Ausbeute abhängig von der Zeitdauer, die zum Lösen im Säureanhydrid erforderlich ist. Die besten Ausbeuten erhält man mit Propionsäureanhydrid. Alle Acylderivate sind in Wasser unlöslich, in heißem Alkohol und kaltem Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Sie leiten sich vom

[1]) Ber. 32, 3649—3660.

unsymmetrischen Thiocarbamid ab und sind als Isothiocarbamide zu bezeichnen. *Acetyldiphenylisothiocarbamid*, $C_{15}H_{14}N_2SO = C_6H_5N:C(SH).N(COCH_3)C_6H_5$, entsteht durch Lösen von Diphenylthioharnstoff in Essigsäureanhydrid. 45 Proz. Ausbeute, der Rest zerfällt in Phenylsenföl und Acetanilid. Schmelzp. 96° (Deninger 91°). Löslich in Alkalien und Ammoniak. HgO liefert mit der warmen alkoholischen Lösung das *Quecksilbersalz*, $(C_{15}H_{13}N_2SO)_2Hg$. Schweres Kristallpulver. Mit $HgCl_2$ gibt das Acetyldiphenylisothiocarbamid in der Kälte eine kristallinische Doppelverbindung $HgCl_2.C_{15}H_{14}N_2SO$. *Acetyldi-o-tolylisothiocarbamid*, $C_{17}H_{18}N_2SO = C_7H_7.N:C(SH)N(COCH_3).C_7H_7$, aus Di-o-tolylthioharnstoff bereitet, Ausbeute 70 Proz., Schmelzp. 103°. Verhält sich HgO und $HgCl_2$ gegenüber analog der obigen Phenylverbindung. *Acetyldi-p-tolylisothiocarbamid*, $C_{17}H_{18}N_2SO$. Ausbeute 33 Proz., Schmelzp. 108°. *Acetyldiphenetylisothiocarbamid*, $C_{19}H_{22}N_2SO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.N:C(SH).N(C_2H_3O).C_6H_4.OC_2H_5$. Ausbeute 80 Proz., Schmelzp. 98°. *Propionyldiphenylisothiocarbamid*, $C_{16}H_{16}N_2SO = C_6H_5.N:C(SH)N.(COC_2H_5).C_6H_5$. Ausbeute 80 Proz., Schmelzp. 93,5°. *Propionyldi-o-tolylisothiocarbamid*, $C_{18}H_{20}N_2SO = C_7H_7N:C(SH)N(COC_2H_5)C_7H_7$. Ausbeute 87 Proz., Schmelzp. 97,5°. *Propionyldi-p-tolylisothiocarbamid*, $C_{18}H_{20}N_2SO$. Ausbeute 64 Proz., Schmelzp. 105°. *Isovaleryldiphenylisothiocarbamid*, $C_{18}H_{20}N_2SO = C_6H_5N:C(SH)N(COC_4H_9).C_6H_5$. Ausbeute 40 Proz., Schmelzp. 83°. Als monosubstituierte Thioharnstoffe in Acylderivate verwandelt wurden, entstanden zunächst labile Acylderivate vom Typus des Thiocarbamids, die durch Erhitzen oder verdünntes Alkali in die höher schmelzenden Isothiocarbamide übergingen. Beide Körperklassen lassen sich aus Alkohol umkristallisieren, doch sind durchschnittlich die Isothiocarbamide schwerer löslich. *Acetylphenylthiocarbamid*, $C_9H_{10}N_2SO = C_6H_5NH.CS.NH.COCH_3$, entsteht aus Phenylthioharnstoff und Acetanhydrid in einer Ausbeute von 98 Proz. Wird von verdünntem Alkali gelöst und durch CO_2 wieder abgeschieden, während starkes Alkali spaltet. Schmelzp. 139°, geht beim Erhitzen in die stabile isomere Form über. Beim Entschwefeln mit HgO entsteht Acetylphenylharnstoff (Schmelzp. 184°). *Acetylphenylisothiocarbamid*, $C_9H_{10}N_2SO = C_6H_5N:C(SH).NH.COCH_3$ oder $C_6H_5N:C(SH).N:C(OH).CH_3$. Entsteht, wenn man die vorige Verbindung (139°) auf 145° erhitzt. Schmelzp. 171°. Ist identisch mit dem von Miquel beschriebenen Körper. In verdünntem Alkali löslich, durch CO_2 wieder abscheidbar, löst HgO nicht auf. *Acetyl-o-tolylthiocarbamid*, $C_{10}H_{12}N_2SO = C_7H_7.NH.CS.NH.CO.CH_3$. Ausbeute 85°, Schmelzp. 140°. Geht

beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt über in *Acetyl-o-tolylisothiocarbamid*, $C_{10}H_{12}N_2SO = C_7H_7 . N : C(SH) . NH . COCH_3$ oder $C_7H_7N:C(SH)N:C(OH)CH_3$, Schmelzp. 184°. *Acetyl-p-tolylthiocarbamid*, $C_{10}H_{12}N_2SO$. Ausbeute 88 Proz., Schmelzp. 137°. *Acetyl-p-tolylisothiocarbamid*, Schmelzp. 176°. *Acetylphenetylthiocarbamid*, $C_{11}H_{14}N_2SO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH.COCH_3$ Ausbeute 77 Proz., Schmelzp. 137°. *Acetylphenetylisothiocarbamid*, Schmelzp. 196°. *Tr.*

Frederick L. Dunlap. Die Einwirkung von Sulfocarbanilid auf gewisse Säureanhydride[1]). — Bei früheren Versuchen hatte Verfasser gefunden, daß Phtalsäureanhydrid mit Sulfocarbanilid auf etwa 130° erhitzt, Phtalanilsäure und Phenylsenföl, auf 175° erhitzt, Phtalanil, COS und Anilin gab. Bei entsprechenden Versuchen mit Bernsteinsäureanhydrid hatte früher Verfasser nur die zweite Phase beobachtet. Bei Wiederholung dieser letzteren Versuchsreihe zeigte sich, daß, wenn man ein inniges Gemisch von Bernsteinsäureanhydrid und Sulfocarbanilid mehrere Stunden auf 95 bis 96° erhitzt, auch die erste Phase, d. h. die Bildung von Phenylsenföl und *Succinanilsäure* eintritt. Der Zweck dieser Versuche war, ein Additionsprodukt von Bernsteinsäureanhydrid und Sulfocarbanilid zu erzielen, doch verliefen diese Versuche gleich analogen Versuchen mit Phtalsäureanhydrid negativ. Aus Maleïnsäureanhydrid und Sulfocarbanilid ließ sich jedoch ein derartiges Additionsprodukt gewinnen. Als ein inniges, fein gepulvertes Gemisch gleicher Moleküle auf 95° erhitzt wurde, entstand *Diphenylthiomaleïnursäure*, $C_{17}H_{14}N_2SO_3 = COOH.CH:CH.CONC_6H_5 .CSNHC_6H_5$. Dieselbe bildet aus Alkohol bei 160° schmelzende Prismen und liefert kristallinische Baryum-, Calcium-, Silber-, Kalium- und Natriumsalze. Wird obige Mischung auf 180° erhitzt, so tritt Bildung von COS auf. *Tr.*

M. Busch. Über die Einwirkung von Hydrazin auf Thiocarbanilid[2]). — Je nach den Versuchsbedingungen erhält man als Reaktionsprodukte neben Schwefel und H_2S, Anilin, Monophenylthiosemicarbazid, eine schwefelhaltige Säure vom Schmelzp. 205°, eine schwefelfreie Base (Schmelzp. 105°) und einen schwefelfreien indifferenten Körper vom Schmelzp. 232°. Die bei 105° schmelzende Base entsteht fast ausschließlich, wenn man Thiocarbanilid mit überschüssigem Hydrazinhydrat bei Anwesenheit von alkoholischem Kali vier bis fünf Stunden im Rohr auf 110° erhitzt. Aus Ätherlösung mit Gasolin ausgefällt, erhält man die *Base* in

[1]) Amer. Chem. J. 21, 528—531. — [2]) Ber. 32, 2815—2818.

zu Büscheln vereinigten wasserhellen, derben Nädelchen von der Formel $C_{19}H_{21}N_5$. Das *Oxalat* der Base, $C_{19}H_{21}N_5 . C_2H_2O_4$, bildet farblose, säulenförmige Kristalle vom Schmelzp. 160°, das *Pikrat*, $C_{19}H_{21}N_5 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, kleine, gelbe Prismen, Schmelzp. 135°, die *m-Nitrobenzylidenverbindung*, $C_{19}H_{19}N_5 : CH . C_6H_4NO_2$, canariengelbe Kriställchen, die unscharf bei 130° schmelzen. Die Base ist möglicherweise ein Trianilidomethylhydrazin, $(C_6H_5NH)_3 . C . NH . NH_2$. Als Di-p-chlorthiocarbanilid analog behandelt wurde, entstand neben etwas Di-p-chlorcarbanilid eine *Base* vom Schmelzp. 135°, die ein *Aminodi-p-chlorphenylguanidin*, $C_{13}H_{12}N_4Cl_2 = NH_2N : C : (NHC_6H_4Cl)_2$, sein dürfte. *Tr.*

Augustus Edward Dixon. Notiz über gewisse isomere tertiäre Benzylthioharnstoffe [1]). — *n-Phenyl-v-methylbenzylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S = NC_6H_5 : C(SH)NCH_3 . CH_2C_6H_5$, entsteht aus Phenylthiocarbimid und Methylbenzylamin. Lange, silberglänzende Prismen. Schmelzp. 129 bis 130°. Die Isomeren n-Methyl-v-phenylbenzylthioharnstoff und n-Benzyl-v-methylphenylthioharnstoff schmelzen bei 121 bezw. 85°. Der oben genannte Thioharnstoff gibt beim Entschwefeln mit Silbernitrat ein bei 134 bis 135° schmelzendes Harnstoffderivat. *n-Benzyl-v-methylbenzylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2S = CH_2C_6H_5N : C(SH)N . CH_3 . CH_2C_6H_5$, bereitet aus Benzylthiocarbimid und Methylbenzylamin. Glasartige Nadeln. Schmelzp. 73°. Aus Methylthiocarbimid und Dibenzylamin erhält man den *n-Methyl-v-dibenzylthioharnstoff*, $C_{16}H_{18}N_2S = N(CH_3) : C(SH) . N(CH_2C_6H_5)_2$, vom Schmelzp. 110 bis 111°. Das dritte Isomere, der Methyl-ψ-n-v-dibenzylthioharnstoff, $CH_2C_6H_5N . C CH_3 . NHCH_2C_6H_5$, ist von Reimarus als basisches Öl beschrieben worden. *n-Methyl-v-methylbenzylthioharnstoff*, $C_{10}H_{14}N_2S = C(CH_3) . C(SH)N . CH_3 . CH_2C_6H_5$, entsteht aus Methylthiocarbimid und Methylbenzylamin. Glasartige Kristalle. Schmelzp. 87,5 bis 88,5°. *n-Benzyl-v-dimethylthioharnstoff*, $C_{10}H_{14}N_2S = CH_2C_6H_5 . N . C(SH)N(CH_3)_2$, erhält man aus Benzylthiocarbimid und Dimethylamin. Prismen, Schmelzp. 98,5 bis 99,5°. *Tr.*

Augustus Edward Dixon. Über Lössners Benzoyläthyloxysulfocarbaminsäure und die Bildung von Pseudoharnstoffen [2]). — Lössner erhielt, als er Benzoylchlorid auf eine heiße, gesättigte, alkoholische Lösung von Kaliumthiocyanat einwirken ließ, eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{10}H_{11}NSO_2$ (Schmelzp. 73 bis 74°), die er als Benzoyläthyloxysulfocarbaminsäure, $(C_6H_5CO) C_2H_5N . (CS) . OH$, betrachtete. Später hat Miquel die gleiche

[1]) Chem. Soc. J. 75, 373—375. — [2]) Daselbst, S. 375—388.

Verbindung aus Benzoylthiocarbimid und Äthylalkohol gewonnen und sie als Ester, $C_7H_6O.NH.CS.OC_2H_5$, aufgefaßt. Auf Grund der Spaltungsprodukte faßt Verfasser den von Lössner beschriebenen Körper als Äthylester der Imidobenzoylthiokohlensäure oder ψ-Thioharnstoffderivat auf von der Formel $COC_6H_5N:C(OC_2H_5)(SH)$. Verfasser beschreibt ferner einige Pseudoharnstoffe, die Säureradikale enthalten. *Methyl-ψ-n-benzoylharnstoff.* $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CON:C(OCH_3).NH_2$. Der analog dem Äthylester dargestellte Methylester der Imidobenzoylthiokohlensäure liefert eine Kaliumverbindung, $COC_6H_5N:C(OCH_3)SK$ (Schmelzp. 208°), die, mit Äthyljodid und hierauf mit Ammoniakgas behandelt, unter Mercaptanentwickelung ein Produkt gab, das den Methyl-ψ-n-benzoylharnstoff darstellt. Weiße Kristalle, Schmelzp. 77 bis 78°, die beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Benzoësäure, CO_2, Ammoniak und Methylalkohol zerfallen. Zum Vergleich wurde der symmetrische Benzoylmethylharnstoff dargestellt. Aus Benzoylthiocarbamid und Methylamin erhält man *a-b-Benzoylmethylthiocarbamid*, $C_9H_{10}N_2SO = C_6H_5CO.NH.CS.NHCH_3$, Prismen, Schmelzp. 151 bis 152°. Durch Entschwefeln mit $AgNO_3$ erhält man hieraus *a-b-Benzoylmethylharnstoff*, $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5CO.NH.CO.NHCH_3$. Nadeln, Schmelzp. 170 bis 171°. Für *a-b-Benzoyläthylharnstoff* geben Miquel und Leuckart die Schmelzp. 192 bezw. 168° an, Verfasser fand, als er *a-b-Benzoyläthylharnstoff* (Schmelzp. 130 bis 131°) mit Silbernitrat entschwefelte, den Schmelzpunkt des a-b-Benzoyläthylharnstoffs, $C_{10}H_{12}N_2O_2$, zu 114 bis 114,5°. Versuche des Verfassers, disubstituierte und höhere Harnstoffe, in denen eine saure und eine nicht saure Gruppe enthalten sind, darzustellen, waren erfolglos. Im Anschluß an diese Körper beschreibt Verfasser Anisoylthiocarbimid und seine Derivate. Anisoylthiocarbamid, $CH_3O.C_6H_4.CO.NCS$, entsteht, wenn man das Säurechlorid in Benzol mit Bleithiocyanat behandelt. Wird in Lösung leicht durch Blei- und Silbersalze entschwefelt. *Imidoanisoylthiokohlensäureäthylester* (Anisoylthiourethan), $C_{11}H_{13}NO_3S = CH_3O.C_6H_4.CO.N:C(SH)OC_2H_5$, erhält man, wenn man das in Benzol gelöste Thiocarbimid mit absolutem Alkohol gelinde erwärmt. Nadeln. Schmelzp. 70 bis 71°. Die Kaliumverbindung (Schmelzp. 222°) gibt beim Kochen mit Äthyljodid und nachträglichem Behandeln mit NH_3 den *Äthyl-ψ-n-anisoylharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.N:C(NH_2)OC_2H_5$. Prismen. Schmelz. 69 bis 70°. *Anisoylthioharnstoff*, $C_9H_{10}N_2O_2S = CS.N_2H_3.COC_6H_4OCH_3$, bildet sich aus dem Thiocarbimid in Benzol mit alkohol. NH_3.

Rhomben und Oktaëder. Schmelzp. 216 bis 217°. Gibt beim Schmelzen mit Monochloressigsäure das *Anisoylthiohydantoin*, $C_{11}H_{10}N_2SO_3$. Hellgelbes Pulver, das bei 222° dunkel und bei 230° zersetzt wird. *a-b-Anisoylphenylthioharnstoff*, $C_{15}H_{14}N_2O_2S = CH_3O.C_6H_4.CONH.CS.NHC_6H_5$. Prismen. Schmelzp. 125,5 bis 126°. *a-b-Anisoyl-o-tolylthioharnstoff*, $C_{16}H_{16}N_2SO_2$. Farblose Prismen, Schmelzp. 126,5°. *a-b-Anisoyl-p-tolylthioharnstoff*, Prismen, Schmelzp. 127 bis 128°. *a-b-Anisoylmethylthioharnstoff*, Prismen, Schmelzp. 143 bis 144°. *a-b-Anisoyläthylthioharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2SO_2$, Prismen, Schmelzp. 126,5 bis 127,5°. *a-b-Anisoyläthylharnstoff*, $C_{11}H_{14}N_2O_3$, Kristalle, Schmelzp. 146 bis 147°. Aus dem Thiocarbamid mit Benzylamin entsteht *a-b-Anisoylbenzylthioharnstoff*, $C_{16}H_{16}N_2SO_2$, Prismen, Schmelzp. 127 bis 128°. *n-Anisoyl-v-phenylbenzylthioharnstoff*, $C_{22}H_{20}N_2O_2S = CH_3OC_6H_4CO.N:C(SH)N(C_6H_5)CH_2C_6H_5$. Rhombische Prismen, Schmelzp. 142 bis 143°. *Tr.*

Augustus E. Dixon. Einwirkung von Metallthiocyanaten auf gewisse substituierte Carbamid- und Oxamidchloride, und eine neue Methode zur Darstellung von Thiobiureten[1]. — Für die Konstitution der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen schlägt Verfasser folgende Nomenklatur vor:

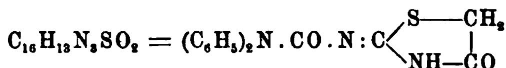


I. $NH_2.CO.NH.CS.NH_2$ (c b a)   II. $NH_2.CS.NH.CO.OR$ (a b β ψ)

Derivate des Diphenylcarbamylisothiocyanates. Diphenylcarbamylchlorid, $(C_6H_5)_2N.COCl$, in Cumol mit Quecksilberthiocyanat behandelt, gibt in geringer Ausbeute das Thiocarbimid, $(C_6H_5)_2N.CO.NCS$. Fügt man zu der Cumollösung dieses Körpers eine Lösung von Anilin in Benzol, so erhält man das *a-c-c-Triphenylthiobiuret*, $C_{20}H_{17}N_3SO = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NHC_6H_5$. Weiße Nadeln, Schmelzp. 163 bis 163,5°. Wird nur langsam entschwefelt. *a-Orthotolyl-c-diphenylthiobiuret*, $C_{21}H_{19}N_3SO$, aus der Diphenylverbindung und o-Toluidin entstehend. Weiße Nadeln, Schmelzp. 163,5 bis 164°. Gibt beim Entschwefeln mit Silbernitrat das *Diphenylorthotolylbiuret*, $C_{21}H_{19}N_3O_2 = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CO.NHC_6H_5$. Prismen, Schmelzp. 132 bis 133°. *a-Paratolyl-c-diphenylthiobiuret.* Nadeln, Schmelzp. 172 bis 172,5°. Wird durch alkalische Bleisalze oder ammoniakalische Silbersalze entschwefelt. *a-Methyl-c-diphenylthiobiuret*, $C_{15}H_{15}N_3SO = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NHCH_3$, mittels Methylamin entstehend. Weiße Nadeln, die bei 166° sintern und bei 170 bis 171° schmelzen. *a-Äthyl-c-di-*

[1]) Chem. Soc. J. 75, 388—410.

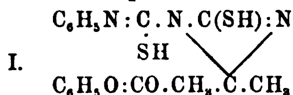
phenylthiobiuret, $C_{16}H_{17}N_3SO$. Prismen, Schmelzp. 137 bis 138°. *a-Benzyl-c-diphenylthiobiuret*, $C_{21}H_{19}N_3SO$. Weiße, federartige Nadeln, Schmelzp. 167 bis 168°. Aus dem obigen Isothiocyanat erhält man mit alkohol. NH_3 das *c-Diphenylthiobiuret*, $C_{14}H_{13}N_3SO = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH_2$. Lange, dünne Prismen, Schmelzp. 183°. Gibt beim Schmelzen mit Monochloressigsäure ein Thiohydantoinderivat, das *n-Diphenylcarbamylthiourantoin*,

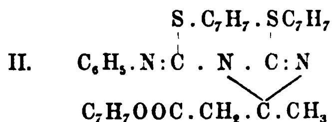


Nadeln, Schmelzp. 184 bis 185°. *a-Benzylphenyl-c-diphenylthiobiuret*, $C_{27}H_{23}N_3SO = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.N(C_6H_5).CH_2C_6H_5$, unter Anwendung von Benzylanilin dargestellt. Weiße Nadeln, Schmelzp. 137 bis 138°. *a-Diphenylcarbamylthiosemicarbazid*, $C_{20}H_{18}N_4SO = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.NH.NH.C_6H_5$, entsteht aus $(C_6H_5)_2N.CO.NCS$ und Phenylhydrazin. Weiße Nadeln, Schmelzp. 152,5 bis 153°. *α-Diphenyl-β-thioallophansäurebenzylester*, $C_{21}H_{18}N_2SO_2 = (C_6H_5)_2N.CO.NH.CS.OCH_2C_6H_5$, entsteht, wenn man $(C_6H_5)_2N.CO.NCS$ mit überschüssigem Benzylalkohol einengt. Kleine Prismen, Schmelzp. 141 bis 142°. *Derivate von Methylphenylcarbamylisothiocyanat.* Letzteres erhält man, wenn Methylanilin in Cumol gelöst, mit $COCl_2$ in Toluol gemischt und das Filtrat vom salzsauren Methylanilin mit Quecksilberthiocyanat behandelt wird. *a-Phenyl-c-methylphenylthiobiuret*, $C_{15}H_{15}N_3SO = CH_3.(C_6H_5)N.CO.NH.CS.NH.C_6H_5$, analog den obigen Verbindungen gewonnen. Nadeln, Schmelzp. 158 bis 159°. *a-Orthotolyl-c-Methylphenylthiobiuret*, $C_{16}H_{17}N_3SO$. Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 108°. *a-Paratolyl-c-methylphenylthiobiuret.* Platten, Schmelzp. 156 bis 157°. *a-Methyl-c-methylphenylthiobiuret*, $C_{10}H_{13}N_3OS = CH_3.N(C_6H_5).CO.NH.CS.NH.CH_3$. Farblose Kristalle, Schmelzp. 90 bis 91°. *c-Methylphenylthiobiuret*, $C_9H_{11}N_3OS = CH_3.N.(C_6H_5).CO.NH.CS.NH_2$, klinorhombische Prismen, Schmelzp. 166 bis 167°. Gibt mit Monochloressigsäure das *n-Methylphenylcarbamylthiourantoin*, $C_{11}H_{11}H_3SO_2$. Gelbes, sandiges Pulver, erweicht bei 187° und schmilzt bei 199 bis 200°. *a-Methylphenylcarbamyl-β-phenylthiosemicarbazid*, $C_{15}H_{16}N_4SO$, Prismen, Schmelzp. 120 bis 121°. *a-Methylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester*, $C_{16}H_{16}N_2SO_2$. Kristalle, Schmelzp. 90 bis 91°. Die Einwirkung von Methylphenylcarbaminchlorid auf Thiocarbanilid gab symmetrisches Triphenylguanidin. *Derivate vom Äthylphenylcarbamylisothiocyanat.* Zur Bereitung dieser Verbindung geht man vom Äthylphenylcarbaminchlorid aus. *a-Phenyl-c-äthylphenylthiobiuret*,

$C_{16}H_{17}N_3SO$. Prismen, Schmelzp. 106 bis 107°. *a-Orthotolyl-c-äthylphenylthiobiuret*, $C_{17}H_{19}N_3SO$. Weiße Nadeln, Schmelzp. 124 bis 125°. *a-Paratolyl-c-äthylphenylthiobiuret*. Nadeln, Schmelzp. 174°. *c-Äthylphenylthiobiuret*, $C_{10}H_{13}N_3SO$. Prismen, Schmelzp. 147 bis 148°. *n-Äthylphenylcarbamylthiourantoin*, $C_{12}H_{13}N_3SO_2$. Sandiges Pulver, Schmelzp. 184 bis 185°. *a-Äthylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester*, $C_{17}H_{18}N_2SO_2$. Prismen, Schmelzp. 119,5 bis 120,5°. *Derivate des Benzylphenylcarbamylisothiocyanates. a-Phenyl-c-benzylphenylthiobiuret*, $C_{21}H_{19}N_3SO$. Farblose Prismen, Schmelzp. 102,5 bis 103,5°. *a-Orthotolyl-c-benzylphenylthiobiuret*, $C_{22}H_{21}N_3SO$. Schmelzp. 131 bis 132°. Gibt beim Entschwefeln bei Anwesenheit von Ammoniak das Benzylphenylcarbamyl-o-tolylguanidin, $C_{22}H_{22}N_4O$. Schmelzp. 136 bis 136,5°. *a-Methyl-c-benzylphenylthiobiuret*, $C_{16}H_{17}N_3SO$. Weiße Prismen, Schmelzp. 99 bis 100°. *a-Äthyl-c-benzylphenylthiobiuret*, $C_{17}H_{19}N_3.SO$. Prismen, Schmelzp. 67 bis 68°. *c-Benzylphenylthiobiuret*, $C_{15}H_{15}N_3SO$. Prismen, Schmelzp. 179 bis 180°. *n-Benzylphenylcarbamylthiourantoin*, $C_{17}H_{15}N_3SO_2$. Sandiges Pulver, Schmelzp. 194 bis 195°. *a-Benzylphenyl-β-thioallophansäurebenzylester*, $C_{22}H_{20}N_2SO_2$. Prismen, Schmelzp. 133 bis 134°. Läßt man Bleithiocyanat auf Phenyloxaminchlorid in Toluol reagieren, so entsteht das Phenyloxamylisothiocyanat, das mit Anilin das *a-Phenyloxamyl-b-phenylthiocarbamid*, $C_{15}H_{13}N_3SO_2$ $= C_6H_5NH.CO.CO.NH.CS.NHC_6H_5$, gibt. Nadeln, Schmelzp. 172 bis 173°. Mit Ammoniak liefert das Isothiocyanat das Phenyloxamid, $NHC_6H_5.CO.CO.NH_2$, vom Schmelzp. 224°. *Tr.*

E. Fromm und E. Philippe. Über Dithiobiurete[1]). — Aldehyde und Ketone kondensieren sich mit Dithiobiureten bei der Einwirkung von HCl-Gas zu Aldureten und Ketureten. Die vorliegende Arbeit bezweckt, durch neue Kondensationen mit den bekannten substituierten Dithiobiureten neue Anhaltspunkte für die Konstitution der Aldurete und Keturete beizubringen. *α-Phenyldithiodi-C-methylketuretcarbonsäureäthylester* oder *α-Phenyl-b-c-(2.2-butancarbonsäureäthylester)-dithiobiurimin*, $C_{14}H_{17}N_3S_2O_2$, (Formel I) bildet sich bei Einwirkung von HCl-Gas auf ein Gemisch von Phenyldithiobiuret mit Acetessigester. Farblose Kristalle, Schmelzp. 219 bis 220°.

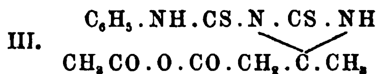
I. 

II. 

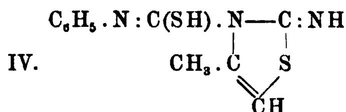
---

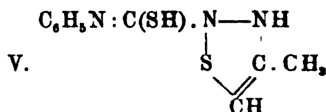
[1]) Ber. 32, 835—848.

Durch Erhitzen mit normal-KOH wird der Ester verseift und man erhält die *α-Phenyldithiodi-C-methylketuretcarbonsäure* oder *α-Phenyl-b-c-(2.2-butancarbonsäure)-dithiobiurimin*, $C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 214 bis 216°. *α-Phenyldithiobenzyldi-C-methylketuretcarbonsäurebenzylester* oder *α-Phenyl-b-c-(2.2-butan-4-carbonsäurebenzylester)-dithiobenzylbiurimin*, $C_{33}H_{31}N_3S_2O_2$ (Formel II), erhält man, wenn 1 Mol. Säure, 3 Mol. verd. NaOH, Benzylchlorid und Alkohol einige Tage sich selbst überlassen bleiben. Farblose Nadeln, Schmelzp. 133°. *α-Phenyldithiodi-C-methylketuretcarbonessigsäureanhydrid*, $C_{14}H_{15}N_3S_2O_3$ (Formel III).



Dieses Acetylderivat entstand, als aus der Phenyldithiodimethylketuretcarbonsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine Ringschließung versucht wurde. Farblose Kristalle, Schmelzp. 168°. *Phenylmethylimidothiazolinthioharnstoff*, $C_{11}H_{11}N_3S_2$ (Formel IV oder V). Das Chlorhydrat dieser Base, $C_{11}H_{12}N_3S_2Cl$, Nadeln, Schmelzp. 163°, entsteht aus Phenyldithiobiuret und Monochloraceton.



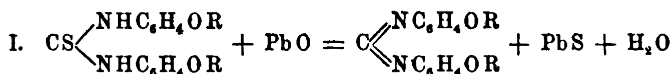


Die freie Base bildet schwach gelb gefärbte Kristalle, die bei 163° unter Zersetzung schmelzen. *Phenylmethylimidothiazolinthiobenzyl-ψ-harnstoff*, $C_{18}H_{17}N_3S_2$, entsteht, wenn das erwähnte Chlorhydrat mit Natronlauge, Benzylchlorid und Alkohol stehen bleibt. Farblose Kristalle, Schmelzp. 89 bis 90°. *Phenylmethylmethylimidothiazolinthioharnstoff*, $C_{12}H_{13}N_3S_2$, erhält man aus Monochloraceton und Phenylmethyldithiobiuret. Das Chlorhydrat schmilzt bei 216°, die Base bildet strahlige Kristalle und schmilzt bei 84°. Phenyldithiobiuret gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das *Monoacetylphenyldithiobiuret*, $C_{10}H_{11}N_3S_2O$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 184° und *Diacetylphenyldithiobiuret*, $C_{12}H_{13}N_3S_2O_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 193°. *Tr.*

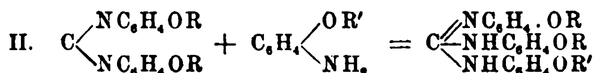
Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Herstellung von Oxyphenylguanidinen. [D. R.-P. Nr. 104361][1]. — Eine Reihe anästhesierend wirkender *Oxyphenylguanidine*

[1]) Patentbl. 20, 675.

[Trianisyl-, Triphenetyl-, Trihomophenetyl-, Tri-(propyl-, -amyl-, -äthylen)-oxyphenyl-, Triphenol-, Diphenetylmonophenol-, Diphenetylmonoanisyl-, Dianisylmonophenol-, Dianisyl- (bezw. phenetyl-) monophenyl- (bezw. tolyl-, xylyl)-, Dianisylmonophenetyl-, Diphenylmonoanisyl-(phenetyl)-, Ditolyl(-xylyl-)-monoanisyl-(phenetyl)-guanidin] werden durch Entschwefelung von thiocarbaminsauren Salzen bezw. der Thioharnstoffe aromatischer Basen gewonnen. Hierbei ist die Gegenwart von aromatischen Basen notwendig, von welchen mindestens eine ein Amidophenolkörper sein muß, wenn nicht der zu entschwefelnden Substanz selbst ein Amidophenolkörper zugrunde liegt. Das zunächst entstehende Carbodiimid gibt mit der Base ein Guanidin:



$$\text{I.}\quad CS\begin{cases} NHC_6H_4OR \\ NHC_6H_4OR \end{cases} + PbO = C\begin{cases} NC_6H_4OR \\ NC_6H_4OR \end{cases} + PbS + H_2O$$



$$\text{II.}\quad C\begin{cases} NC_6H_4OR \\ NC_6H_4OR \end{cases} + C_6H_4\begin{cases} OR' \\ NH_2 \end{cases} = C\begin{cases} NC_6H_4.OR \\ NHC_6H_4OR \\ NHC_6H_4OR' \end{cases}$$

Werden anstatt der Thioharnstoffe die entsprechenden Harnstoffe verwendet, so sind die Schwefelwasserstoff entziehenden Mittel durch Wasser entziehende zu ersetzen. *Sd.*

Julius Stieglitz. Über die Konstitution der Salze von Imidoäthern und anderen Carbamidderivaten [1]). — Substanzen, welche die Carbimidgruppe (C:NR) enthalten, zeigen besondere Neigung, sich mit Säuren, besonders HCl, zu vereinigen. Solche Verbindungen haben Salzcharakter, und es ist nun die Frage, ob die Säure vom Stickstoffatom unter Bildung von Ammoniumderivaten aufgenommen wird, oder ob die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird und das Halogen an das Kohlenstoffatom geht und der Stickstoff den Wasserstoff aufnimmt, während die Valenz des Stickstoffs unverändert bleibt. Da das Hydrochlorid von Bromameisensäurephenylenimidoäther identisch ist mit dem Hydrobromid von Chlorameisensäurephenylenimidoäther, so müssen beide Verbindungen die Formel $ClBrC<^{NH}_{O}>C_6H_4$ haben. Diese Körper sind wasserlösliche Salze von sehr schwachen Basen. Die Abhandlung befaßt sich nun mit der Konstitutionsfrage solcher Verbindungen, es handelt sich nur um theoretische Erwägungen, da der experimentelle Teil dieser Frage von H. McCoy [2]) bearbeitet ist. *Tr.*

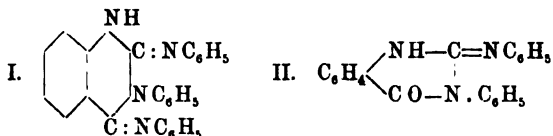
[1]) Amer. Chem. J. 21, 101—111. — [2]) Daselbst, S. 111; vergl. das folgende Referat.

Herbert N. Mc Coy. Über die Hydrochloride der Carbophenylimidoderivate [1]). — Der erste Teil dieser umfangreichen Arbeit enthält die Untersuchungen über die Konstitution der Hydrochloride der Phenylimidosäureester RC(:NR)OR, der zweite Teil behandelt die Konstitution der Additionsprodukte von HCl an Carbodiphenylimid, $C(:NC_6H_5)_2$. Verfasser studierte zunächst die Einwirkung von Kaliumhypobromit auf Salicylamid. Als er auf 1 Mol. des letzteren eine alkalische BrOK-Lösung, die auf 3 Mol. Brom 8 Mol. KOH enthielt, einwirken ließ, gelangte er nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Reinigen des Reaktionsproduktes aus Benzol zum *3.5-Dibromcarbonylaminophenol*, $C_7H_3Br_2NO_2 = O{-}C_6H_2.Br_2.NH.CO$ (Ring: O—CO), vom Schmelzp. 250°. Jacoby hat ein Dibromcarbonylaminophenol (Schmelzp. 243 bis 245°) beschrieben, das mit dem vorgenannten nicht identisch, sondern isomer ist. Beide Phenole bilden Alkalisalze, doch sind die des 3.5-Dibromcarbonylphenols in Wasser und Aceton löslicher als die entsprechenden Salze des Jacobyschen Phenols. Eine Umsetzung des Jacobyschen Phenols mit PCl_5, die zu Chlormethenyldibromaminophenol führen sollte, war ohne Erfolg. Resultatlos blieb auch der Versuch, das Natriumsalz des Carbonylaminophenols mit PCl_5 in Chlormethenylaminophenol umzusetzen. Schließlich gelang die Darstellung des *Chlormethenylaminophenols*, $C_7H_4NOCl = O.C_6H_4{-}N{=}CCl$ (Ring: O—C), als Thiocarbaminophenol in Chloroform mit Chlorgas behandelt wurde. *Brommethenylaminophenol*, C_7H_4BrNO, erhält man, wenn man 10 g Thiocarbaminophenol in 75 g $CHCl_3$ mit 38 g Brom in 50 g $CHCl_3$ behandelt. Zur Reinigung wird das Brommethenylaminophenol in Ligroinlösung mit HBr ins Hydrobromid umgesetzt und dieses dann wieder mit Wasser zersetzt. Man erhält so das Brommethenylaminophenol in weißen Kristallen. Schmelzp. 27°. *Chlormethenylaminophenolhydrochlorid*, $C_7H_5NOCl_2 = O{-}C_6H_4.NH.CCl_2$ (Ring: O—C), durch Einleiten von HCl in die Ligroinlösung des Phenols erhalten. Sehr wenig beständige Kristalle vom Schmelzp. 57 bis 58°. *Chlormethenylaminophenolhydrobromid*, $C_7H_5NOClBr$. Weißes Pulver, das bei 155° unter Zersetzung schmilzt. *Brommethenylaminophenolhydrobromid*, $C_7H_5NOBr_2$. Farbloses Salz, das bei 163° unter Zersetzung schmilzt. *Brommethenylaminophenolhydrochlorid*, $C_7H_5NOBrCl$. Farbloses Salz, Schmelzp. 155° unter Zersetzung. Dieses

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 111—167.

Salz ist mit dem Chlormethenylaminophenolhydrobromid in all' seinen Eigenschaften identisch, eine Stütze für die Annahme, daß die Halogene am Kohlenstoff gebunden sind. Das *Chlormethenylaminophenolnitrat*, $C_7H_5N_2ClO_4 = O.C_6H_4.NH.C.Cl.ONO_2$, entsteht aus dem Chlormethenylaminophenol durch Einwirkung von HNO_3 (1,28) bei 0°. Weiße Kristalle. Das Nitrat kann man auch aus der salzsauren Lösung des Phenols durch Zusatz von Salpetersäure erhalten. In analoger Weise erhält man das *Platinsalz*, $(C_7H_5ClNO)_2PtCl_6$, in orange gefärbten Kristallen. Nach Lengfeld und Stieglitz bildet Carbodiphenylimid mit HCl ein Monohydrochlorid, $C(C_6H_5N)_2HCl$, und ein Dihydrochlorid, $C(C_6H_5N)_2 .2HCl$. Als Verfasser auf diese Hydrochloride bei Gegenwart von $AlCl_3$ Benzol einwirken ließ, kam er zu einer gelben Base, $C_{26}H_{20}N_4$, die als *2.4-Diphenylimido-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin*, (Formel I) anzusehen ist. Die gelbe Base existiert in zwei Formen, als Prismen (α-Form), Schmelzp. 171°, und in rhombischen Tafeln (β-Form), Schmelzp. 184°. Über den Schmelzpunkt erhitzt, geht die α-Form in die β-Form über. Beide Formen unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Aceton. Gegen Hitze ist die Base $C_{26}H_{20}N_4$ sehr beständig, indem man sie über 340° im Vakuum unzersetzt destillieren kann. Beide Formen des gelben Körpers $C_{26}H_{20}N_4$ lösen sich in HCl zu einer hellgelben Lösung, die bei mehrstündigem Stehen farblos wird, und aus der Alkalien eine weiße Base, das *2-Phenylimido-3(N)-phenyl-4-ketohydrochinazolin*, $C_{20}H_{15}N_3O$, abscheiden, während Anilin in der wässerigen Lösung bleibt (Formel II). Aus Alkohol bildet die Base farblose Nadeln, Schmelzp. 163°.



Wird die Base $C_{20}H_{15}N_3O$ im Rohr mit konzentrierter HCl auf 160 bis 180° erhitzt, so entsteht das von Busch und Paal beschriebene *3-Phenyl-2.4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2O_2$. Nadeln, Schmelzp. 272°. Den Konstitutionsbeweis für die weiße Base $C_{20}H_{15}N_3O$ führte Verfasser, wie folgt. Anthranilsäure und Phenylsenföl geben o-Phenylthioureïdobenzoësäure, $C_6H_5NH .CS.NH.C_6H_4.COOH$, welche unter H_2O-Abspaltung in *2-Thio-3(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2SO = C_6H_5 .N.CO.C_6H_4.NH.C{=}S$ (farblose Platten, Schmelzp. über 300°), über-

geht. Bei der Oxydation geht letztgenannter Körper in 2.4-Diketo-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin über. Durch Erhitzen von Thiophenylketotetrahydrochinazolin sowie von seinem Thioäther, dem *2-Äthylthio-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{16}H_{14}N_2SO = C_6H_5-N-CO.C_6H_4.N=C.SC_2H_5$ (Nadeln, Schmelzp. 114°), mit Anilin im Rohr auf 300° entstand eine geringe Menge der Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$, unter Abspaltung von H_2S oder Äthylmercaptan. Im 2-Thio-3-(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin läßt sich Schwefel durch Chlor ersetzen, wenn man in die $CHCl_3$-Lösung des genannten Körpers Chlor einleitet; man kommt dann zum *2-Chlor-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{14}H_9N_2ClO = C_6H_5N.CO.C_6H_4N=C.Cl$, dessen Chlorhydrat, das *2-Dichlor-3(N)-phenyl-4-ketotetrahydrochinazolin*, $C_{14}H_{10}N_2Cl_2O = C_6H_5N.COC_6H_4.NH.CCl_2$, bei 140° unter Zersetzung schmilzt. Das 2-Chlor-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin gibt beim Erhitzen mit Anilin die Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$. Durch Einwirkung von Phenylisocyanat auf $C_{20}H_{16}N_3O$ wurde zwar ein *Harnstoffderivat*, $C_{27}H_{20}N_4O_2$ (farblose Nadeln, Schmelzp. 127°), erhalten, doch konnte hieraus kein weiterer Schluß bezüglich der Konstitution der Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ gezogen werden. Die Methylierung der Verbindung $C_{20}H_{15}N_3O$ ergab eine bei 174° schmelzende Methylbase, deren Spaltung mit Salzsäure im Rohr auf 180° unter Abspaltung von Anilin das *1(N)-Methyl-2.4-diketo-3(N)-phenyltetrahydrochinazolin*, $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5N.CO.C_6H_4.N(CH_3).CO$, liefert, welches farblose Nadeln vom Schmelzp. 224° bildet. Daß obige Methylierung zu einer Methylbase und nicht zu einer Methoxylverbindung führt, bestätigt das vom Verfasser dargestellte *2-Methoxy-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, das bei 134° schmelzende Rhomboëder von der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5N.CO.C_6H_4.N:C.OCH_3$ bildet. Zur Entscheidung der Frage nach der Konstitution der oben erwähnten Methylbase (Schmelzp. 174°) wurde noch das isomere *2-Methylanilido-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin*, $C_{21}H_{17}N_3O = C_6H_5N.CO.C_6H_4.N:C.N(CH_3)C_6H_5$, dargestellt, das farblose Nadeln vom Schmelzp. 123° bildet. Um die Konstitution der gelben Base $C_{25}H_{20}N_4$ zu bestimmen, wurde 2-Chlor-3(N)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin mit PCl_5 behandelt, um Sauerstoff gegen Chlor auszutauschen und das so erhaltene Produkt mit Anilin umgesetzt, wodurch eine geringe Menge der

gelben Base in α-Form (171°) entstand, die sich durch Schmelzen in die β-Form verwandeln ließ. Beide Formen zeigen Phenylisocyanat gegenüber ein verschiedenes Verhalten, die α-Form gibt damit ein Harnstoffderivat. *Tr.*

H. L. Wheeler und T. B. Johnson. Über die Rückbildung von Imidoäthern [1]). — Als Verfasser behufs Darstellung von *Phenylimidoameisensäureester*, $C_2H_5O . CH:N . C_6H_5$, anstatt das Silberformanilid mit Äthyljodid in ätherischer Lösung mehrere Tage stehen zu lassen, um den Prozeß zu beschleunigen, obiges Gemisch auf 100° erhitzten, erhielten sie keinen Phenylimidoameisensäureäther, sondern *Äthylformanilid*, $COH . NC_2H_5 . C_6H_5$. Als derselbe Prozeß mit überschüssigem Äthyljodid durch mehrtägiges Erhitzen auf dem Wasserbade ausgeführt wurde, ergab sich aus 25 g angewandtem Silberformanilid die Menge von 8 g des Phenylimidoameisensäureäthers, ein Zeichen, daß unter gewöhnlichem Druck beim Siedepunkt des Äthers eine Rückbildung eintritt. Als Imidobenzoësäureäthylester mit Jodäthyl im Rohr auf 100° erhitzt wurde, entstanden neben wenig Benzonitril Benzamid und Äthylbenzamid. Letzteres ist das Hauptprodukt der Reaktion, welche lehrt, daß die Äthylgruppe vom Sauerstoff im Imidoäther zum Stickstoff zurückwandelt. *Tr.*

Wilhelm Traube und A. Eyme. Über Additionsreaktionen der Carbodiimide [2]). — Verfasser zeigen, daß disubstituierte Carbodiimide, z. B. Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)_2$, mit Natriummalonsäureester schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwickelung kristallinische Additionsprodukte geben. Analog verhalten sich Acetessigester, Acetylaceton u. s. w. Man braucht die Natriumsalze nicht erst darzustellen, da schon eine Spur Natriumäthylat zur Vereinigung der beiden Körperklassen ausreichend ist. Die entstehenden Amidine treten zunächst jedenfalls in Form ihrer Natriumsalze auf, man braucht die Lösungen einfach nur einzudunsten, es scheiden sich dann in den meisten Fällen die Amidine ohne Säurezusatz schön kristallinisch ab. Aus Malonester und Carbodiphenylimid erhält man *Diphenyläthenylamidindicarbonsäureester*, $C_{20}H_{22}N_2O_4 = (C_6H_5NH)C(NC_6H_5)CH(COOC_2H_5)_2$. Farblose Nädelchen, Schmelzp. 167°. *Ditolyläthenylamidindicarbonsäureester*, $C_{22}H_{26}N_2O_4$, dargestellt aus Carboditolylimid und Malonester. Nadeln, Schmelzp. 125°. *Acetyldiphenyläthenylamidincarbonester*, $C_{19}H_{20}N_2O_3$, aus Acetessigester und Carbodiphenylimid, Schmelzp. 109°. *Acetylditolyläthenylami-*

[1]) Amer. Chem. J. 21, 185—193. — [2]) Ber. 32, 3176—3178.

dincarbonsäureester, aus Acetessigester und Carboditolylimid, Schmelzp. 97°. *Diacetyldiphenyläthenylamidin*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$, aus Acetylaceton und Carbodiphenylimid. Nadeln, Schmelzp. 150°. *Diacetylditolyläthenylamidin*, $C_{20}H_{22}N_2O_2$. Schmelzp. 149°. *Tr.*

Henri Vittenet. Über die symmetrischen Dinitroditolylcarbamide [1]). — Durch Einwirkung von Nitrotoluidinen auf Chlorkohlenoxyd bezw. Phenylcarbonat erhielt Verfasser die folgenden Carbamide. *Dinitro-4-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{14}N_4O_5 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)CH_3]_2$, aus Nitro-5-toluidin-1.2. Kleine, weiße Nadeln (aus Eisessig), die bei 305 bis 310° schmelzen und sublimieren. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht daraus *Diamido-4-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, $C_{15}H_{18}N_4O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 264 bis 265°. Aus Nitro-3-toluidin-1.4 erhält man mit $COCl_2$ das *Dinitro-6-dimethyl-4-diphenylcarbamid.* Gelbe Nadeln (aus Eisessig), Schmelzp. 244 bis 245°. Gibt bei der Reduktion *Diamido-6-dimethyl-4-diphenylcarbamid.* Feine weiße Nadeln (aus Alkohol), die beim Schmelzen sublimieren. *Dinitro-3-dimethyl-6-diphenylcarbamid*, aus Nitro-4-toluidin-1.2 bereitet, bildet kleine, weiße Nadeln (aus Eisessig), die bei 300 bis 305° schmelzen und sublimieren. Bei der Reduktion entsteht *Diamido-3-dimethyl-6-diphenylcarbamid.* Weiße Nadeln, die nicht ohne Zersetzung schmelzen. *Dinitro-5-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, aus Nitro-2-toluidin-1.4 hergestellt, bildet zwei Formen, von denen die eine aus Essigsäure in weißen Lamellen, die andere aus Essigäther in gelben Prismen sich ausscheidet. Beide Formen schmelzen bei 251 bis 252°. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht neben Toluylendiamin in geringer Menge *Amido-5-dimethyl-4-diphenylcarbamid*, dessen salzsaures Salz, $C_{15}H_{18}N_3OCl$, kleine, gelbe Nadeln bildet. Reduktion mit Zink und Essigsäure gibt nur Toluylendiamin. *Tr.*

Henri Vittenet. Über die symmetrischen Dinitroxylyl- und die Dinaphtylcarbamide [2]). — *Dinitro-2-tetramethyl-4.6-diphenylcarbamid*, $C_{17}H_{18}N_4O_5 = CO[NH.C_6H_2(CH_3)_2NO_2]_2$, entsteht, wenn man Nitro-5-xylidin-1.3.4 mit $COCl_2$ im Rohr auf 130° erhitzt. Kleine, gelbe Nadeln, die, ohne zu schmelzen, bei 300° sublimieren. In analoger Weise erhält man aus Nitro-6-xylidin-1.3.4 das *Dinitro-3-tetramethyl-4.6-diphenylcarbamid*, $C_{17}H_{18}N_4O_5$. Da dasselbe hierbei nur in Spuren sich bildet, so hat es Verfasser in größerer Menge aus Nitro-3-dimethyl-4.6-phenylcarbimid und Nitro-6-xylidin-1.3.4 durch Erhitzen in Benzollösung dargestellt. Weiße

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 659—665. — [2]) Daselbst, S. 948—951.

Nadeln, die sublimieren. *α-Dinaphtylcarbamid*, $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$, erhalten aus α-Naphtylamin und $COCl_2$, bildet feine, weiße Nadeln, die bei 314 bis 315° schmelzen und sublimieren. Entsteht auch aus Phenylcarbonat und α-Naphtylamin. *β-Dinaphtylcarbamid*, $C_{21}H_{16}N_2O$. Kleine, weiße Nadeln, Schmelzp. 309 bis 310° unter Zersetzung. Bildet sich auch aus β-Naphtylamin und Phenylcarbonat. *Tr.*

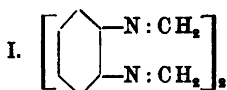
George Young. Über Darstellung und Eigenschaften der Naphtylharnstoffe [1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Walther und Wlodkowski [2]) teilt Verfasser mit, daß er gemeinsam mit E. Clark [3]) Mononaphtylharnstoffe beschrieben habe, die er durch Eintragen von cyansaurem Kalium in eine Lösung von salzsaurem Naphtylamin erhalten habe. Auch das eigenartige Verhalten dieser Harnstoffe beim Schmelzen könne er bestätigen. Im übrigen sei die Methode der genannten Autoren nicht als eine große Verbesserung der alten anzusehen, da er bei Anwendung von Salzsäure anstatt Essigsäure eine Ausbeute von 95 Proz. erzielt habe. α- und β-Naphtylharnstoff lassen sich nach Verfasser acetylieren und benzoylieren. Der von Walther und Wlodkowski beschriebene *β-Dinaphtylharnstoff* (Schmelzp. über 300°) dürfte nach Ansicht des Verfassers nicht rein sein und Cyanursäure enthalten. Nach Verfasser bildet das reine Produkt federförmige Nadeln vom Schmelzp. 289 bis 290°, Huhn gibt den Schmelzp. 293°, Ekstrand 286° an. Auch der *α-Dinaphtylharnstoff* bildet einen kristallinischen Körper, feine, weiße Nadeln, Schmelzp. 284 bis 286°. Walther und Wlodkowski geben den Schmelzp. 295 bis 296° an. *Tr.*

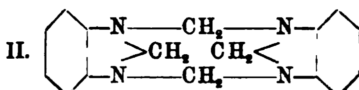
Diamine.

Otto Fischer. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Orthodiamine [4]). — Verfasser hat früher in Gemeinschaft mit Wreszinski [5]) gezeigt, daß Orthodiamine und Formaldehyd in saurer Lösung methylierte Imidazole geben, während in neutraler Lösung Basen entstehen, die aus 2 Mol. des Orthodiamins mit 4 Mol. Formaldehyd sich bilden. Die aus o-Phenylendiamin erhaltene Base $C_{16}H_{16}N_4$ wurde als ein polymeres Methylimidazol angesehen.

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 255—256. — [2]) Daselbst [2] 59, 266; vergl. diesen JB., S. 1576. — [3]) Chem. Soc. J. 71, 1200; JB. f. 1897, S. 1857. — [4]) Ber. 32, 245—247. — [5]) Ber. 25, 2711; JB. f. 1892, S. 1147.

I. 

II. 

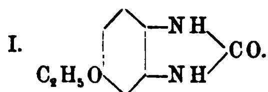
Wegen der Unbeständigkeit verschiedener Salze ist diese Annahme jedoch ausgeschlossen. Die Formel I ist gleichfalls ausgeschlossen, da nach dieser die Basen Benzylidenverbindungen sein müßten, sie würden bei der Reduktion Wasserstoff aufnehmen, was aber nicht der Fall ist. Die größte Wahrscheinlichkeit hat schließlich die Formel II, sie erklärt die große Beständigkeit gegen Reduktionsmittel, denn die Basen lagern keinen Wasserstoff an, ohne daß das Molekül zerstört wird. Gegen Jodalkyle verhalten sich die Basen tertiär, sie addieren 2 Mol. und liefern damit durch Äther abscheidbare kristallinische Verbindungen. Auch Bischoff hat für eine aus Formaldehyd und Äthylendiamin erhaltene analoge Base eine der Formel II entsprechende Konstitution angenommen. *Tr.*

Eug. Bamberger und Fred. Tschirner. Über Orthoamidodimethylanilin [1]. — Wird o-Nitrodimethylanilin, das man bequem aus Dimethylanilinoxyd und salpetriger Säure erhalten kann, in 5 proz. Salmiaklösung mit Zinkstaub reduziert, so kann man das gebildete Amidodimethylanilin im Dampfstrom abtreiben. Das *o-Amidodimethylanilin*, $C_8H_{12}N_2 = NH_2.C_6H_4N(CH_3)_2$, bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl, das in Wasser wenig, in organischen Solventien und Mineralsäuren leicht löslich ist. Siedep. 99,5 bis 101°. Gibt in wässeriger Lösung oder Suspension mit nicht zu wenig Eisenchlorid zunächst eine gelbbraune, dann rasch violette und schließlich intensiv blaue Färbung. Eine alkoholische Lösung der Base wird durch $FeCl_3$ tief rot gefärbt. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge gibt die Base das *Benzoyl-o-amidodimethylanilin*, $C_{15}H_{16}N_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.NH.COC_6H_5$. Glasglänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp. 51°. Die Diazotierung des Dimethyl-o-phenylendiamins gibt, wenn nicht sehr viel konzentrierte Mineralsäure zugegen ist, reichliche Farbstoffmengen, die vermutlich durch Wechselwirkung zwischen diazotierter und noch unveränderter Base entstehen. Das normale Zersetzungsprodukt des diazotierten o-Amidodimethylanilins ist das *Dimethyl-o-amidophenol*, das nur in sehr geringer Menge entstand und als solches näher identifiziert wurde. Es beweist die Bildung dieses Körpers, daß die obige, aus Dimethylanilinoxyd entstehende Verbindung tatsächlich orthosubstituiertes Dimethylanilin darstellt. Beim Kochen der wässerigen Lösung des diazotierten o-Amido-

[1]) Ber. 32, 1903—1907.

dimethylanilins tritt ferner noch eine intramolekulare Oxydation ein. Indem der Diazokomplex (N_2OH) sich selbst zu elementarem Stickstoff reduziert, gibt er Sauerstoff her, um die benachbarte Dimethylamido- zur Monomethylamidogruppe und Formaldehyd zu oxydieren. Formaldehyd, Monomethylanilin und eine reichliche Menge einer Base, die als Öl erhalten wurde und vielleicht Normalmethylbenzimidazol sein könnte, entstehen daher als Nebenprodukte außer Dimethyl-o-amidophenol. *Tr.*

Georg Cohn. Zur Kenntnis des o-Amidophenetidins[1]. — Diese Arbeit soll einen Beitrag liefern, um den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung festzustellen. Benzoësäuresulfinid ist ein Süßstoff, Benzolsulfonbenzamid geschmacklos, Cumarin ist ein Riechstoff, während Zimtsäurephenylester völlig geruchlos ist. Es scheint sonach die Ringbildung für die physiologische Wirkung des Saccharins und Cumarins maßgebend zu sein. Verfasser sucht ähnliche Körper in diesem Sinne zu vergleichen, z. B. den Diäthoxydiphenylharnstoff mit dem Äthoxybenzimidazolon (Formel I). Ersterer ist unwirksam, letzterer könnte einen speziell süßen Geschmack besitzen. Ebenso von Interesse ist die Synthese eines Äthenyläthoxyphenylendiamins. Als nun o-Amidophenetidin in Eisessig mit Phosgentoluollösung umgesetzt wurde, entstand *Äthoxybenzimidazolon*, $C_9H_{10}N_2O_2$, dem vermutlich die Lactimformel (II) zukommt. Weiße Blättchen. Schmelzp. 266 bis 268°. Der Körper ist geschmacklos, es hat sich also obige Annahme nicht bestätigt.

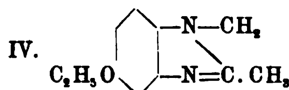


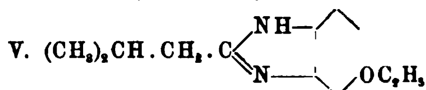


Das *Äthenyläthoxyphenylendiamin*, $C_{10}H_{12}N_2O$ (Formel III), wurde dargestellt, indem Amidophenetidin mit Eisessig und Natriumacetat unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäureanhydrid ein bis zwei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wurde. Zuweilen entsteht hierbei auch etwas Diacetylamidophenetidin (Schmelzp. 188°), wenn man zuviel Essigsäureanhydrid benutzt hat. Das Methyläthoxybenzimidazol bildet aus Wasser weiße Kristalle vom Schmelzp. 149 bis 150°. Es bildet mit HCl in Benzollösung ein *Chlorhydrat*, das ein weißes Pulver von bitterem Geschmack darstellt. Neben der Base entsteht ein Farbstoff in grünblauen

[1] Ber. 32, 2239—2243.

Flocken. Das Benzimidazol ist sehr beständig, kann ohne Zersetzung destilliert werden, gibt mit Phtalsäureanhydrid ein gelbes *Phtalon*, das man aus Anilin in glänzenden Blättern erhalten kann. Durch Methylierung des Benzimidazols mit Jodmethyl im Rohr bei 100° erhält man das *Jodhydrat des Methyläthoxybenzimidazols*, das in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln kristallisiert. Das freie Methylderivat, $C_{11}H_{14}N_2O$ (Formel IV), scheidet sich mit NaOH erst ölig ab, wird aber kristallinisch und bildet aus Alkohol farblose, feine Nadeln vom Schmelzp. 102°, das *Pikrat* schmilzt bei 222°. Als Anästhetikum erwies sich das Chlorhydrat des Äthoxybenzimidazols wirkungslos; desgleichen auch als Antipyretikum. Aus Amidophenetidin und Isovaleriansäure entstand *Isobutyryläthoxybenzimidazol*, $C_{13}H_{18}N_2O$ (Formel V).





Die Base bildet Kristalle vom Schmelzp. 135 bis 136°, gibt ein Pikrat und reagiert leicht mit Jodalkylen. *Tr.*

George F. Jaubert. Über einige Derivate von aromatischen m-Diaminen [1]). — Verfasser hat folgende Derivate, die teils neu, teils nach neueren Prozessen hergestellt sind, beschrieben. *o-Nitro-p-toluidin*, $C_7H_8N_2O_2$. Das Verfahren von Nölting und Collin wurde so modifiziert, daß 100 g p-Toluidin in 2000 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach starkem Kühlen langsam mit einer Mischung von 75 g NO_3H (1,48) und 300 g H_2SO_4 versetzt wurden. Nach einigen Stunden ist die Nitrierung vollendet, man gießt dann die Reaktionsflüssigkeit auf Eis. *o-Nitromonomethyl-p-toluidin*, $C_8H_{10}O_2N_2$, aus obiger Base mittels CH_3J und NaOH bereitet, bildet schöne gelbe Kristalle vom Schmelzp. 45°. *o-Nitromonoäthyl-p-toluidin*, $C_9H_{12}N_2O_2$, gelbe Nadeln, Schmelzp. 50°. Bei der Reduktion entsteht *Äthyl-m-toluylendiamin* (Siedep. 289 bis 291°). Letzteres gibt, mit p-Phenylendiamin zusammen oxydiert, *Äthotolusafranin*. m- und p-Nitrodimethylanilin wurden nach der Methode von Groll durch Nitrieren von Dimethylanilin gewonnen. Die Nitrokörper wurden dann reduziert. *m-Aminodimethylanilin*, $C_8H_{12}N_2 = C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$. Zur Darstellung des Amidoderivates hat Verfasser den entsprechenden Nitrokörper mit Fe und Essigsäure, ferner mit $SnCl_2$ und drittens mit Sn und Salzsäure reduziert und erhielt mit Zinn und Salzsäure die beste Ausbeute. Das *m-Aminodimethylanilinchlorhydrat* bildet ein weißes Pulver vom

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 18—25.

Schmelzp. 218°. Erhitzt man das Chlorhydrat mit Eisessig und wenig $ZnCl_2$ oder mit Essigsäureanhydrid, so entsteht *Acetyl-m-aminodimethylanilin*, $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(NH.COCH_3)N(CH_3)_2$. Weißes, kristallinisches Pulver, leicht löslich in Alkohol und verdünnten Mineralsäuren. Die salzsaure Lösung gibt mit $NOONa$ das *Nitrosoacetyl-m-aminodimethylanilin*, $C_{10}H_{13}N_3O_2 = C_6H_3(NO)(NH.COCH_3)N(CH_3)_2$. Die Methylierung des m-Aminodimethylanilins mit Hilfe des Acetylderivates nach der Methode von Hepp führt zum *Trimethyl-m-phenylendiamin*, $C_9H_{14}N = C_6H_4(NHCH_3)N(CH_3)_2$. Dasselbe bildet ein gelbliches Öl, Siedep. 280°. Mit Nitrosodimethylanilin gibt es einen purpurroten Farbstoff, das *Tetramethylmethosafranin*. Das *Acetyltrimethyl-m-phenylendiamin*, $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_4.N(CH_3)_2.N(CH_3)(COCH_3)$, entsteht durch Methylierung von Acetyl-m-amidodimethylanilin. Sein Jodhydrat, $C_{11}H_{16}N_2O.HJ$, bildet durchscheinende Kristalle. Das freie Diamin destilliert bei 280°. *m-Chlordimethylanilin*, $C_8H_{10}NCl = C_6H_4ClN(CH_3)_2$. Diesen Körper erhält man, wenn im m-Amidodimethylanilin vermittelst der Diazoverbindung die (NH_2)-Gruppe durch Chlor ersetzt wird. Gelbes Öl, Siedep. 234°. Das *Chlorhydrat des Nitroso-m-chlordimethylanilins*, $C_8H_{10}N_2Cl_2O = C_6H_3Cl(NO).N(CH_3)_2HCl$, besteht aus goldgelben Kristallen. Mit β-Naphtol kondensiert sich dieses Nitrosoderivat und liefert ein Blau von gechlortem Meldola, das mit Tannin gebeizte Baumwolle blau färbt. *Tr.*

L. Cuniasse. Eine Farbenreaktion zur Unterscheidung der Chlorhydrate von m- und p-Phenylendiamin[1]). — Wird eine wässerige Lösung von *m-Phenylendiaminchlorhydrat* mit einigen Tropfen einer durch Essigsäure angesäuerten 1 proz. Lösung von Acetaldehyd in Alkohol versetzt und erwärmt, so erhält man eine prachtvolle Gelbfärbung mit grüner Fluorescenz. Letztere tritt bei p-Phenylendiaminchlorhydrat nicht ein, man erhält dann nur eine orangerote Färbung. *Tr.*

J. Hauff in Feuerbach bei Stuttgart. Verwendung der Dialkylglycine des p-Phenylendiamins und seiner Homologen als photographische Entwickler. [D. R.-P. Nr. 102755][2]). — Zur Entwickelung des photographischen Bildes werden die *Dialkylglycine des p-Phenylendiamins*, *p-Toluylendiamins*, *p-Xylylendiamins*, *α,β-, α,α-Naphtylendiamins* in Anwendung gebracht. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Acetyl-p-phenylendiamin-

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 156—157; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1297. — [2]) Patentbl. 20, 401.

carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 104495][1]). — Durch Nitrieren von m-Acetamidobenzoësäure mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,54 tritt die Nitrogruppe in die Orthostellung zur Acetamidogruppe; nitriert man aber in schwefelsaurer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, so erhält man eine *Nitroacetamidobenzoësäure*, welche bei der Reduktion in die *Acetyl-p-phenylendiamincarbonsäure*, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ NH.CO.CH_3 & (3)\\ NH_2 & (6)\end{cases}$, übergeht. Die neue Säure ist glatt diazotierbar und soll zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendet werden. *Sd.*

C. Häußermann und Eugen Bauer. Zur Kenntnis der tertiären aromatischen Amine[2]). — Verfasser, die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Triphenylamin bezw. Diphenyl-o-toluidin in der Hauptsache Mononitroderivate erhalten hatten[3]), suchten auch das Verhalten der salpetrigen Säure gegen aromatische tertiäre Diamine kennen zu lernen und berichten zunächst über die Wechselwirkung zwischen Dichlorbenzolen und Diphenylaminkalium, die zu Tetraphenylphenylendiamin führt. Diphenylamin wurde in einer Wasserstoffatmosphäre mit Kalium auf 240 bis 245° erhitzt und nachdem das Metall gelöst war, p-Dichlorbenzol, das in geschmolzenem Diphenylamin gelöst war, zugegeben und das Ganze noch zwei Stunden auf 240 bis 250° erhitzt. Um nicht in Reaktion getretenes Dichlorbenzol und überschüssiges Diphenylamin zu beseitigen, wurde die Schmelze mit Äther aufgenommen, das Filtrat verdunstet und der Rückstand im Vakuum teilweise abdestilliert. Der Rückstand wird hierauf mit Petroleumbenzin behandelt, vom Unlöslichen getrennt, in der Lösung der Rest des Diphenylamins durch Einleiten von HCl entfernt und schließlich das Lösungsmittel abgedunstet. Man gewinnt so eine gelblich gefärbte Masse, aus der man zwei isomere Tetraphenylphenylendiamine isolieren kann. Durch Behandeln mit Aceton, in dem die sogenannte α-Verbindung schwerer löslich ist als die β-Verbindung, gelingt die Trennung der beiden Isomeren. *α-Tetraphenylphenylendiamin*, $C_{30}H_{24}N_2$. Dünne, farblose, glänzende Täfelchen, Schmelzp. 199 bis 200°. Übergießt man diesen Körper mit der zehnfachen Menge Eisessig und läßt nach Zusatz von Natriumnitrit (in wenig Wasser) stehen, so erhält man eine *Verbindung* $C_{30}H_{23}N_3O_2$, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus

[1]) Patentbl. 20, 675. — [2]) Ber. 32, 1912—1915. — [3]) JB. f. 1898, S. 1644.

Eisessig ziegelrote Nadeln vom Schmelzp. 167 bis 168° liefert und ein Mononitroderivat darstellt. Das *β-Tetraphenylphenylendiamin*, $C_{30}H_{24}N_2$, bildet ein weißes, lockeres Pulver aus mikroskopischen Nadeln vom Schmelzp. 127 bis 129°. Bei der Behandlung mit Eisessig und Nitrit entsteht die entsprechende *Nitroverbindung*, $C_{30}H_{23}N_3O_2$, die aus bräunlich gelben, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 185 bis 186° besteht. Über die Konstitution der beiden Isomeren, die bei obiger Reaktion nahezu in gleichen Mengen entstehen, lassen sich Schlüsse noch nicht ziehen, die Nitrogruppen bei den Nitrokörpern scheinen im Phenylenrest zu stehen. Wird bei obiger Synthese an Stelle von p- das o-Dichlorbenzol angewandt, so erhält man ein öliges Reaktionsprodukt, das, in absolutem Alkohol gelöst, neben Harz eine geringe Menge von *Tetraphenyl-o-phenylendiamin*, $C_{30}H_{24}N_2$, gibt. Weiße Substanz, Schmelzp. 133 bis 134,5°. *Tr.*

V. Merz und H. Strasser. Über naphtylierte Phenylendiamine [1]). — Erhitzt man 4 Mol. m-Phenylendiamin und 3 Mol. α-Naphtol in einem CO_2-Strome zuerst auf 270 bis 280° und dann schließlich mehrere Stunden bis 300°, so erhält man nach 20stündigem Erhitzen eine dunkelrote Schmelze, die man durch Abdestillieren bei 370° vom meisten unveränderten Diamin und Naphtol befreit. Den Rückstand löst man in heißem Benzol, schüttelt mit Natronlauge, destilliert das Benzol ab und kocht den Rückstand, der neben α-Naphtyl-m-phenylendiamin hauptsächlich dinaphtylierte Verbindung enthält, mit salzsäurehaltigem Wasser wiederholt aus, in dem sich das Naphtylphenylendiamin löst. Das Chlorhydrat wird durch Umkristallisieren gereinigt und dann trocken mit Benzoldampf extrahiert. Die Benzolauszüge enthalten Di- und Mononaphtylphenylendiamin. Beim Auskochen des rohen Diamins mit salzsaurem Wasser blieb ein öliger, beim Erkalten erstarrender Körper ungelöst, er besteht aus einem Gemisch von Mono- und Dinaphtylkörper und α-Naphtylenoxyd. Das aus dem Chlorhydrat gewonnene *α-Naphtyl-m-phenylendiamin*, $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4NH_2(NH.C_{10}H_7)$, bildet Prismen (aus Benzollösung mit Gasolin), Schmelzp. 94,5 bis 95°, Siedep. 275 bis 280° bei 12 mm. Die Salze sind gut charakterisiert. $C_{16}H_{14}N_2.HCl$, lange, feine Nadeln, $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$, weiße Blättchen. Zur Bereitung von α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin wurde m-Phenylendiamin mit 4 Mol. α-Naphtol bis 290° erhitzt, man destilliert bei 370° das Naphtol ab, löst den Rückstand in Benzol und leitet

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 545—565.

HCl ein. Der Niederschlag (Chlorhydrate von Mono- und Dinaphtylkörper) wird mit HCl-haltigem Benzol ausgewaschen. Das Filtrat enthält α-Naphtylenoxyd (Schmelzp. 183 bis 183,5°) und α-Naphtol. Die Chlorhydrate geben beim Erhitzen mit stark verdünnter H_2SO_4 freien Dinaphtylkörper und das Sulfat vom Mononaphtylkörper. Durch Benzol wird der Dinaphtylkörper entzogen. Das *α-Dinaphtyl-m-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$, bildet aus Benzol + Alkohol zu Warzen vereinigte Prismen, Schmelzp. 137,5 bis 138°, Siedep. 345° bei 6 mm. Das Diamin existiert auch in einer anderen, leichter schmelzbaren, leichter löslichen, aber weniger beständigen Modifikation. Nadeln, Schmelzp. 100°. *α-Naphtyl-p-phenylendiamin* wird analog der m-Base dargestellt und gereinigt. Farblose Blätter, Schmelzp. 80,5 bis 81°, Siedep. 275 bis 280° bei 12 mm. $C_{16}H_{14}N_2.HCl$. Farblose, glänzende Blättchen. $(C_{16}H_{14}N_2)_2H_2SO_4$. Blättchen bezw. Nadeln. *α-Dinaphtyl-p-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$, farblose, verflachte Nadeln (aus Benzol), Schmelzp. 204,5°, Siedep. 355° bei 5 mm. *α,β-Dinaphtyl-m-phenylendiamin*, $C_{26}H_{20}N_2$. α-Naphtyl-m-phenylendiamin wurde mit der vierfachen Menge β-Naphtol unter Luftausschluß zum Sieden erhitzt. Weiße, büschelartige Nadeln, Schmelzp. 140°, Siedep. 355 bis 358° bei 6 bis 7 mm. *α,β-Dinaphtyl-p-phenylendiamin*, dargestellt aus 1 Tl. α-Naphtyl-p-phenylendiamin und 4 Tln. β-Naphtol. Weiße, perlmutterähnlich glänzende Blättchen (aus Benzol), Schmelzp. 204°, Siedep. 360° bei 6,5 mm. *Tr.*

P. Friedländer und M. Oesterreich. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate [1]). — *1,4-Naphtylendiamin-2-sulfosäure.* Man kombiniert eine neutrale, mit Natriumacetat versetzte Lösung von α-Naphtylamin-2-sulfosaurem Ammonium mit der berechneten Menge Diazobenzol und spaltet den entstandenen Farbstoff durch saure Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür. Man erhält so die genannte Säure in farblosen Kristallen, die sich an der Luft blauviolett färben. Die Lösung des Ammoniumsalzes zeigt beim Stehen an der Luft intensiv grüne Fluorescenz. *2,3-Naphtylendiamin-6-sulfosäure* bildet sich, wenn man 2,3-Dioxynaphtalin-6-sulfosäure mit 2 bis 3 Tln. konzentriertem Ammoniak auf 200 bis 220° erhitzt. Sie ist schwerlöslich in siedendem Wasser. Das Kalium- und Natriumsalz sind wenig in Wasser lösliche, schimmernde Kristallbättchen, das Baryumsalz hingegen bildet farblose Nadeln. Mit Phenanthrenchinon gibt die Säure ein Kondensationsprodukt

---

[1]) Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] 8, 312—313; Ref. Chem. Centr. 70, I, 287—288.

und kombiniert sich mit Diazoverbindungen. *2,3-Amidonaphtol-6-sulfosäure* erhält man, wenn Dioxynaphtalinsulfosäure mit der doppelten Menge Ammoniak auf 130 bis 150° erhitzt wird (D. R.-P. Nr. 62964). Sie sollte verschieden sein von der Säure, die man durch Natronschmelze aus β-Naphtylamindisulfonsäure R erhält (D. R.-P. Nr. 53076). Beide Säuren sind jedoch identisch. Farblose Nädelchen. Dargestellt sind das wenig lösliche Baryumsalz, $(C_{10}H_6NH_2.OH.SO_3)_2Ba$, und das leicht lösliche Ammoniumsalz. *Tr.*

Raphael Meldola und Percy Philip Phillips. Amidoamidine der Naphtalinreihe [1]). — Im Anschluß an frühere Arbeiten über Äthenyltriamidonaphtalin beschreibt Verfasser die Darstellung einer Acetylverbindung, die ihm bei früheren Versuchen mißglückt war, neuerdings aber von Markfeldt [2]) beschrieben worden ist. Zu ihrer Darstellung verrieb Verfasser die trockene Anhydrobase oder das Sulfat im Mörser mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat. Die Acetylierung verläuft bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses so bereitete *4-Acetamidoäthenyl-1,2-naphtylendiamin* besitzt die von Markfeldt angegebenen Eigenschaften und schmilzt bei 280 bis 282° unter Zersetzung. Das *Silbersalz* dieser Verbindung, $C_{14}H_{12}N_3OAg = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5<^{NAg}_{N}>C.CH_3$, erhält man, wenn man die alkoholische Lösung nach Zusatz von Ammoniak warm mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung versetzt, als weiße, gelatinöse Substanz. Mit Methyljodid liefert das Silbersalz das *Methylderivat*, $C_{15}H_{15}N_3O + H_2O = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5<^{N(CH_3)}_{N}>C.CH_3 + H_2O$. Silberglänzende Nadeln, die bei 200° sintern, dunkel werden und bei 250° unter Zersetzung schmelzen, wasserfrei schmelzen sie bei 218°. Das Pikrat der Methylverbindung bildet kanariengelbe Nadeln, die sich bei 240 bis 255° zersetzen. *4-Benzamidoäthenyl-1,2-naphtylendiamin*, $C_{19}H_{15}N_3O + {}^1/_2 H_2O = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5<^{NH}_{N}>C.CH_3 + {}^1/_2 H_2O$, erhält man, wenn das trockene Sulfat der Base mit Natriumbenzoat und Benzoylchlorid nach dem Mischen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird. Kleine Kristalle (aus verdünntem Alkohol), die sich bei 279 bis 280° zersetzen. Das Hydrochlorid, $C_{19}H_{15}N_3O.HCl$, bildet kleine, weiße Nadeln, Sulfat, $(C_{19}H_{15}N_3O)_2H_2SO_4$, Pikrat, $C_{19}H_{15}N_3O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, goldgelbe Kristalle, die sich bei 237° zersetzen. Von dem Amido-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1011—1017. — [2]) Ber. 31, 1174; JB. f. 1898, S. 2293.

amidin wurde mit Hilfe der Diazoverbindung ein *Jodderivat*, $C_{10}H_5J{<}_{N}^{NH}{\geqslant}C.CH_3$ (Schmelzp. 248° unter Zersetzung), dargestellt. Die Amidogruppe ist nicht allein diazotierbar, sondern verbindet sich selbst auch mit anderen diazotierten Basen. So erhielten Verfasser eine dunkelviolette *Amidoazoverbindung* von der Formel $C_6H_5N_2.C_{10}H_4(NH_2){<}_{N}^{NH}{\geqslant}C.CH_3$, die bei 257 bis 260° unter Zersetzung schmilzt. *Tr.*

J. Wolff. Eine Farbenreaktion zur Erkennung von Benzidin und Tolidin [1]) — Man gibt zu einer geringen Menge Substanz 1 ccm Eisessig, verdünnt mit Wasser und fügt etwas mit Wasser angeschlemmtes PbO_2 hinzu. Es tritt sofort Blaufärbung ein, die beim Erwärmen verschwindet. In schwächerem Maße entsteht die Färbung auch, wenn man andere organische Säuren, z. B. Citronen-, Wein- oder Oxalsäure, anwendet. Auch Brom bewirkt Blaufärbung oder blaue Fällung. Mineralsäure verhindert in beiden Fällen die Farbreaktion. Ammoniak bringt die Färbung zum Verschwinden, Essigsäure ruft sie wieder hervor. *Tr.*

V. Merz und H. Strasser. Über die naphtylierten Benzidine [2]). — Es werden in dieser Arbeit alle die Einzelheiten angeführt, die zur Herstellung der oben genannten Stoffe bezw. zur Trennung derselben nötig waren. Schmilzt man α-Naphtol und Benzidin (1 : 1,4 Mol.) unter Zusatz von etwas Chlorcalcium und hält beim Erhitzen im CO_2-Strome 15 bis 18 Stunden die Temperatur von 250 bis 320° ein, so spaltet sich Wasser ab und es entsteht neben α-Naphtylbenzidin die Dinaphtylverbindung. Die Schmelze wird dann mit viel Wasser ausgekocht und trennt man obiges Gemisch entweder durch überhitzten Wasserdampf oder durch Destillation im Vakuum. Im letzteren Falle bleiben die färbenden Stoffe und das allermeiste Dinaphtylbenzidin zurück. Das α-Naphtylbenzidin wird schließlich mit Hilfe seines Sulfates von der Dinaphtylbase befreit. Zu diesem Zwecke schüttelt man die Lösung der Base in heißem Benzol mit überschüssiger 15- bis 20 proz. Schwefelsäure, wobei sich das Sulfat abscheidet. Das dem Sulfat beigemischte Dinaphtylbenzidin läßt sich durch Extrahieren mit Benzol entziehen. Aus dem Sulfat erhält man durch Umsetzung mit verdünntem Ammoniak das *α-Naphtylbenzidin*, $C_{22}H_{18}N_2 = C_{12}H_8.NH_2.NH.C_{10}H_7$. Büschelartig gruppierte,

---

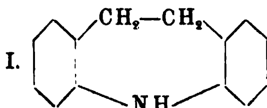
[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 4, 263—264; Ref. Chem. Centr. 70, II, 569. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 159—186.

farblose Stengel bis Prismen (aus Benzol), wenig löslich in Alkohol und Äther, Schmelzp. 154 bis 155°. Bei 2 bis 3 mm destillierte es bei 300 bis 305°, bei 755 mm bei 500 bis 505°. Die Salze sind in Wasser wenig löslich. *Chlorhydrat*, $C_{22}H_{18}N_2.HCl$, *Sulfat*, $(C_{22}H_{18}N_2)_2.H_2SO_4$. *α-Dinaphtylbenzidin*, $C_{32}H_{24}N_2$. Man erhitzt 1 Tl. Benzidin mit der 2½ bis 5fachen molekularen Menge von α-Naphtol 15 bis 16 Stunden bei 330 bis 340°. Man reinigt die Schmelze durch Extraktion mit Alkohol und zieht mit Benzoldampf das α-Dinaphtylbenzidin aus. Aus Anilin kann man das Dinaphtylbenzidin umkristallisieren, in Benzol ist es nur wenig löslich. Schmelzp. 244,5 bis 245°. Siedepunkt bei 3 mm 380 bis 390°, zeigt nur geringe Basizität und ist mit Wasserdampf nicht ohne Zersetzung zu verflüchtigen. *β-Naphtylbenzidin*. Darstellung und Verarbeitung ähnlich wie bei der α-Verbindung. Farblose, rhombische Täfelchen (aus Benzol), Blätter aus Alkohol, Schmelzp. 150 bis 151°, Siedep. 300 bis 310° bei 2 bis 2,5 mm, in Wasserstoffatmosphäre bei 740 mm bei 504 bis 510°. Die Salze sind wenig löslich. $C_{22}H_{18}N_2.HCl$, $(C_{22}H_{18}N_2)_2H_2SO_4$, kreideweißes Pulver. *β-Dinaphtylbenzidin*. Blättchen aus Benzol oder Anilin. Schmelzp. 238,5 bis 239°, Siedep. 370 bis 380° bei 2 bis 2,5 mm. *α,β-Dinaphtylbenzidin*, $C_{32}H_{24}N_2$. Die beiden Naphtole und Naphtylbenzidine von jeweilen verschiedenem Vorzeichen geben nur den genannten Körper. Büschelig gruppierte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp. 200,5 bis 201°, Siedep. 365 bis 375° bei 2 bis 3,5 mm. Seine Löslichkeit ist größer als die des α- bezw. β-Körpers. Wird durch 20 proz. HCl bei höherer Temperatur gespalten. Für das reine Benzidin beträgt der Schmelzp. 127,5 bis 128°, der Siedep. 400 bis 401° bei 740 mm. *Tr.*

Johannes Thiele und Otto Holzinger. Über o-Diamidodibenzyl [1]). — Die eigentümliche Spaltung des o-Diamidostilbens in Indol und Anilin veranlaßte Verfasser zu untersuchen, ob o-Diamidodibenzyl analog Dihydroindol liefern würde. *o-Diamidodibenzyl*, $C_{14}H_{16}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$, erhält man wenn man o-Diamidostilben (8 g) in Amylalkohol (400 ccm) mit Natrium (20 g) reduziert. Man entzieht die Base durch Ausschütteln mit HCl. Weiße Nädelchen (aus Alkohol), Schmelzp. 68°. *Bichlorhydrat*, $C_{14}H_{16}N_2.2HCl + 2H_2O$. Farblose Nadeln. *Pikrat*, $C_{14}H_{16}N_2.2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt etwa 225 bis 230°. *Dibenzoylverbindung*, $C_{28}H_{20}N_2O_2 = C_{14}H_{14}N_2(COC_6H_5)_2$, feine, farblose Nädelchen, Schmelzp. 255°. *Diacetylverbindung*,

[1]) Ann. Chem. 305, 96—102.

$C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{14}H_{14}N_2(CH_3CO)_2$, farblose Nadeln, Schmelzp. 249 bis 250°. *o-Dioxydibenzyl*, $C_{14}H_{14}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4OH$. Diazotiert man o-Diamidodibenzyl in salzsaurer Lösung und kocht dann, so erhält man neben harzigen Massen ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl (o-Dichlordibenzyl). Durch Auskochen des harzigen Körpers mit Wasser erhält man das o-Dioxydibenzyl in farblosen Kristallbüscheln vom Schmelzp. 115°. Das *o-Dichlordibenzyl*, $C_{14}H_{12}Cl_2 = Cl.C_6H_4.C_2H_4.C_6H_4Cl$, erhält man nach der Sandmeyerschen Reaktion. Farblose, glänzende Blättchen, Schmelzp. 65°. Erhitzt man salzsaures o-Diamidodibenzyl mit der freien Base, so erhält man nicht Dihydroindol, sondern unter NH_3-Abspaltung entsteht *o-Imidodibenzyl*, $C_{14}H_{13}N$ (Formel I).



Man erhitzt im Rohr etwa 30 Stunden auf 265 bis 275°. Farblose, glänzende Prismen (aus Ligroin), Schmelzp. 110°. Schwefelsäure löst farblos, Zusatz von Salpetersäure bewirkt tiefblaue bis grüne Färbung. Einleiten von HCl in die ätherische Lösung gibt ein sehr zersetzliches Chlorhydrat. *Nitrosamin*, $C_{14}H_{12}N_2O$. Man löst das Imidodibenzyl in Äther und gibt unter Kühlung Eisessig und Nitrit hinzu. Kleine, gelbe Nadeln (aus Äther), Schmelzp. 120°. Wird von konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe gelöst. *Tr.*

Phenole mit 1 At. Sauerstoff.

G. Freyß. Ein einfaches Verfahren der Esterifizierung von Phenolen und Aldehyden durch ein Säureradikal und schnelle Acetylierung von aromatischen, negativ substituierten Aminen [1]. — Acetylverbindungen vieler Aldehyde, Oxyaldehyde, Phenole, auch der durch negative Gruppen substituierten Phenole, der mehrwertigen Alkohole entstehen bei gewöhnlicher Temperatur glatt bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf dieselben in Anwesenheit von wenig konzentrierter Schwefelsäure. In gleicher Weise gelingt die Acetylierung von Aminen mit einer oder mehreren negativen Gruppen, weniger glatt die Darstellung gemischter Ketone aus Phenoläthern bezw. Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n-6}, und

[1]) Bull. Soc. ind. Mulhouse 1899, S. 44—48; Ref. Chem. Centr. **70**, I. 835—836.

Essigsäureanhydrid. Verfasser stellte dar: die *Acetate des Phenols*, des *Guajacols* (aromatisch riechende Verbindung vom Siedep. 239 bis 241° bei 738 mm), des *Eugenols* (vom Siedep. 278 bis 279° bei 750 mm), des *o-Nitrophenols*, *Diacetate* vom *Resorcin*, *Benzaldehyd*, *p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd* (vom Schmelzp. 97°), *Mono- und Triacetate* vom *Salicylaldehyd* bezw. *Vanillin*. Statt des Essigsäureanhydrids sind auch dessen Homologe verwendbar. *Gthr.*

Samuel Barnett Schryver. Darstellung von Phenoläthern zweibasischer Säuren [1]). — Bei der Einwirkung von Natriumphenolaten auf Anhydride zweibasischer Säuren entstehen Phenolnatriumsalze dieser Säuren, aus denen durch Mineralsäuren die Phenoläther abgeschieden werden. Eine Ausnahme bilden die Ortho- und Paranitrophenole, sowie die diorthosubstituierten Phenole. Dargestellt wurden: *Camphersäuremonophenoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COOC_6H_5$, Nadeln vom Schmelzp. 100°; *Bernsteinsäuremonothymoläther*, $COOH.CH_2.CH_2.COOC_{10}H_{15}$, Schmelzp. 121 bis 122°; *Phtalsäuremonothymoläther*, $COOH.C_6H_4.COOC_{10}H_{13}$; *Camphersäuremonothymoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COO.C_{10}H_{13}$, Schmelzp. 89°; *Camphersäuremonoguajacoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COOC_6H_4.OCH_3$ (Schmelzp. 112°). Normaler *Camphersäurediguajacoläther*, $C_8H_{14}(COOC_6H_3.OCH_3)_2$, erhalten aus der vorigen Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) und Guajacol (1 Mol.), bildet dünne, weiße Nadeln vom Schmelzp. 124°. Ferner wurden dargestellt: *Bernsteinsäuremonoguajacoläther*, $COOH.CH_2.CH_2.COO.C_6H_4.OCH_3$ (Schmelzp. 75°); *Camphersäuremonocarvacroläther*, (Sirup); *Camphersäuremonoeugenoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COOC_9H_8OCH_3$ (Schmelzp. 115,5°); *Camphersäuremono-β-naphtoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COO.C_{10}H_7$ (Schmelzp. 121 bis 122°); *Camphersäuremonosaloläther* (Sirup); *Camphersäuremono-m-nitrophenoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COOC_6H_4.NO_2$ (Schmelzpunkt etwa 115°); *Camphersäuremono-p-bromphenoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COO.C_6H_4.Br$ (Schmelzp. 111°); *Camphersäuremono-2,4-dibromphenoläther*, $COOH.C_8H_{14}.COO.C_6H_3Br_2$ (Schmelzp. 173°). Mit Natriumnitrosophenolaten reagieren die Säureanhydride nicht. *Se.*

Alfred Einhorn in München. Verfahren zur Darstellung von Glycocollphenolestern. [D. R.-P. Nr. 105 346] [2]). — Läßt man auf Chloressigsäureester der Phenole sekundäre Amine der aliphatischen Reihe einwirken, so erhält man basische Endprodukte, welche in Wasser lösliche Salze bilden. Sie sind geruchlos, ungiftig und stark antiseptisch. Durchgeführt wurde das Verfahren

[1]) Chem. Soc. J. 75, 661—669. — [2]) Patentbl. 20, 874.

unter Zuhilfenahme der Chloressigsäureester des Phenols, des o-, m-, p-Kresols, des Guajacols und Kreosols. *Sd.*

C. Stich. Verdunstungsgeschwindigkeit einiger Inhalationskörper [1]). — Die Versuche wurden mit *Thymol*, *Menthol*, *kristallisiertem Phenol* und *Kreosot* angestellt, und zwar mit Pulver, das einmal in ruhiger Zimmerluft, ferner bei einer Luftbewegung im Zimmer und bei einer mit Wasserdampf gesättigten, das Zimmer durchstreichenden Luft dünn ausgebreitet war, und durch Verdunsten der alkoholischen Lösungen. Dabei verdunsteten Menthol und Thymol als Pulver weit weniger als Phenol und Kreosot, in alkoholischer Lösung aber bedeutend mehr als Phenol. Bei Menthol und Thymol ist der Feuchtigkeitsgehalt der Luft augenscheinlich gänzlich ohne Einfluß, sie verdampfen in dem ihnen von der Luft zur Verfügung gestellten menthol- bezw. thymolleeren Raume nach Maßgabe ihres nur von der Temperatur abhängigen Dampfdruckes. Bei Phenol würde die Luftfeuchtigkeit ebenfalls ohne Einfluß sein, wenn es nicht hygroskopisch wäre. *Wt.*

Berthelot. Über die Synthese des Phenols mittels Acetylen [2]). Über diese Arbeit ist bereits im vorigen Jahresberichte [3]) referiert worden. Nachzutragen ist, daß das *acetylensulfosaure Kalium*, $(C_2H_2)_3(SO_4KH)_4$, beim Einleiten von trockenem Acetylen in Schwefelsäure, welche ein Drittel ihres Gewichtes Schwefelsäureanhydrid enthält, entsteht, und daß das durch Erhitzen dieses Salzes mit Kalihydrat erhaltene *Phenol* durch Überführung in *pikrinsaures* und *isopurpursaures Kalium* identifiziert wurde. *Se.*

S. B. Schryver. Eine neue Methode der Analyse von Handelsphenolen [4]). — Die Phenole werden in Benzol gelöst, mit überschüssigem Natriumamid erhitzt und das hierbei entstehende Ammoniak maßanalytisch bestimmt. Hauptbedingung ist vollständige Abwesenheit von Wasser, das am besten mit geschmolzenem Natriumacetat entfernt wird. *Se.*

Riegler. Eine neue Methode zur Bestimmung der Carbolsäure und anderer Phenole [5]). — Zur Bestimmung des *Phenols* wird die höchstens 0,2 Proz. Phenol enthaltende wässerige Phenollösung mit 10 ccm 5 proz. Sodalösung und 20 ccm einer p-Diazonitranilinlösung versetzt. Diese wird durch Hinzufügen von 25 ccm 12 proz. Natriumnitritlösung zu einer Mischung von 5 g p-Nitranilin,

---

[1]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 8, 421—427; Ref. Chem. Centr. 70, I. 539—540. — [2]) Ann. chim. phys. [7] 17, 289—297. — [3]) JB. f. 1898, S. 1686. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. 18, 553—556. — [5]) Buletinul societatii de sciente din Bucaresci 8, 51—53; Ref. Chem. Centr. 70, II, 322.

6 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 125 ccm Wasser und Auffüllen auf 1/2 Liter bereitet. Beim Zusatz dieser Lösung entsteht in der alkalischen Phenollösung ein in Wasser mit roter Farbe löslicher Diazokörper, $C_6H_4.NO_2.N:N.C_6H_4ONa$, der durch Hinzufügen 20 proz. Schwefelsäure bis zur Entfärbung und stark saurer Reaktion quantitativ als gelber Niederschlag, $C_6H_4.NO_2.N:N.C_6H_4.OH$, ausgefällt wird und nach zwei- bis dreistündigem Stehen der Lösung abfiltriert und nach dem Trocknen bei 100° gewogen werden kann. Auch andere Phenole, Guajacol, Thymol u. a. lassen sich mit großer Genauigkeit bestimmen unter der Voraussetzung, daß Ammoniak, Ammoniumsalze, Amine u. a. nicht gleichzeitig anwesend sind. *Gthr.*

H. Barth. Über Verwertung rot gewordener Carbolsäure [1]. — Um gefärbtes Carbolwasser, welches aus rot gewordener reiner Carbolsäure bereitet wurde, zu entfärben, empfiehlt der Verfasser die 5 proz. Lösung mit gewöhnlicher weißer Wolle (3 g auf 1 Liter) zu schütteln und nach einigen Tagen Stehens zu filtrieren. Alsdann ist die Wolle karmoisinrot gefärbt, während das Carbolwasser vollständig farblos durchs Filter läuft. 90 proz. Carbolsäure konnte auf diese Weise nicht entfärbt werden. *Gthr.*

Albert Morel. Über ein neues Darstellungsverfahren gemischter Alkylphenylphosphorsäureäther [2]. — Nach diesem Verfahren läßt man auf Triphenylphosphat, $PO(OC_6H_5)_3$, in alkoholisch-ätherischer Lösung eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat einwirken. Es läßt sich aus 1 Mol. Triphenylphosphat und 1 Mol. Natriumäthylat das *Äthyldiphenylphosphat*, $PO(OC_2H_5)(OC_6H_5)_2$, aus 1 Mol. Triphenylphosphat und 2 Mol. Natriumäthylat das *Diäthylmonophenylphosphat*, $PO(OC_2H_5)_2(OC_6H_5)$, darstellen. Beide Phosphorsäureester sind Öle, welche durch Rektifikation im Vakuum gereinigt werden können. Dagegen entsteht aus 1 Mol. Triphenylphosphat und 3 Mol. Natriumäthylat kein Triäthylphosphat, sondern *Diäthylnatriumphosphat*, $PO(OC_2H_5)_2ONa$, und *Phenetol*. Diese Methode ist bequem und schnell ausführbar, sie gibt aber weniger gute Ausbeuten, wie die Darstellung derselben gemischten Äther aus Mono- und Diäthylchlorphosphat und Natriumphenolat [3]. — Monoäthyldiphenylphosphat (1 Mol.) liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat *Diäthylmonophenylphosphat*, mit 1 Mol. Natriumpropylat *Äthylpropylphenylphosphat*, $PO(OC_2H_5)(OC_3H_7)(OC_6H_5)$, mit 2 Mol. Natriumäthylat wieder Diäthylnatriumphosphat

---

[1] Schweiz. Wochenschr. Chem. 36, 529—530. — [2] Compt. rend. 128, 507—510. — [3] JB. f. 1898, S. 970 und 979.

und Phenetol. Beim dreistündigen Kochen von 1 Mol. Triphenylphosphat in alkoholischer Lösung mit 3 Mol. Dimethylpiperazin in 50 proz. wässeriger Lösung entsteht *Monoäthyldiphenylphosphat*, bei längerem Kochen oder bei Anwendung von mehr Dimethylpiperazin dagegen *Dimethylpiperazinphosphat*. *Se.*

Dr. Kades Oranien-Apotheke, Dr. F. Lutze in Berlin. Verfahren zur Darstellung eines Carbolsäure und Borsäure enthaltenden, nicht zerfließlichen und zur Herstellung haltbarer Tabletten geeigneten Präparates. [D. R.-P. Nr. 101 393][1]. — Vermischt man geschmolzene Borsäure nach ihrer Abkühlung oder auch Borsäureanhydrid in gepulvertem Zustande mit geschmolzener Carbolsäure, so erhält man ein nicht zerfließliches *Carbolsäure-Borsäurepräparat*, aus welchem an der Luft beständige Tabletten hergestellt werden können. Nach einem weiteren Patent derselben, „Verfahren zur Darstellung eines Präparates aus Carbolsäure und entwässertem Borax [D. R.-P. Nr. 104 571][2]“, wird Carbolsäure statt mit dehydratisierter Borsäure mit entwässertem Borax vermischt. Die Eigenschaften des Präparates sind die gleichen wie die des nach dem Hauptpatente dargestellten. *Sd.*

Et. Barral und Albert Morel. Über die Darstellung der Chlorcarbonate der Phenole[3]. — Die Chlorcarbonate der Phenole bilden sich bei der Einwirkung einer 20 proz. Lösung von Phosgen in Toluol auf eine 5 proz. Lösung der Phenole in alkalihaltigem Wasser bei 30 bis 35°. Es entstehen so der Hauptmenge nach die Chlorcarbonate, zum kleineren Teile neutrale Carbonate der Phenole. Die Chlorcarbonate der Phenole sieden ohne Zersetzung im Vakuum, sie zersetzen sich über 185° bei gewöhnlichem Druck nach der Gleichung $2\,COCl.OR = COCl_2 + CO(OR)_2$ zu Kohlenoxychlorid und symmetrischen Phenolcarbonaten. Ihr Geruch ist stechend aromatisch, ihre Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in allen organischen Lösungsmitteln und sehr reaktionsfähig. *Se.*

Et. Barral und Albert Morel. Über einige Chlorcarbonate der Phenole[4]. — Die Darstellung dieser Verbindungen erfolgte nach dem im vorstehenden Referate beschriebenen Verfahren. — *Phenolchlorcarbonat*, $COCl.OC_6H_5$, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 25 mm Druck bei 97 bis 98° siedet. *Orthokresolchlorcarbonat*, $COCl.OC_6H_4CH_3$, siedet bei 114° unter 25 mm Druck,

---

[1] Patentbl. 20, 98. — [2] Daselbst, S. 698. — [3] Bull. soc. chim. [3] **21**, 722—727; Compt. rend. **128**, 1578—1581; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1688 f. — [4] Bull. soc. chim. [3] **21**, 727—728; vergl. auch Compt. rend. **128**, 1578—1581, vorhergehendes Referat.

bei 119° unter 35 mm Druck. *Guajacolchlorcarbonat*, COCl $.OC_6H_4OCH_3$, siedet bei 112° unter 25 mm Druck. *Thymolchlorcarbonat*, $COCl.OC_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$, ist ebenso wie die beiden zuletzt erwähnten Körper eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 122 bis 124° bei 25 mm Druck. *Se.*

Albert Morel. Reaktionen der Chlorkohlensäureäther der Phenole[1]). — Die Einwirkung von Wasser auf die Chlorkohlensäureäther der Phenole führt zu den Kohlensäureäthern derselben nach der Gleichung $2COCl.OR = COCl_2 + CO(OR)_2$; ebenso wirken *Alkalien* und *Salzlösungen*. Durch kalten Alkohol tritt keine Veränderung ein, durch siedenden Alkohol wird unter Entwickelung von Salzsäure das Chloratom durch das Alkyl ersetzt. Bei der Einwirkung von *Alkoholaten* tritt Spaltung unter Bildung des neutralen Diphenolkohlensäureäthers ein. Durch Erhitzen der entsprechenden Alkohole mit den Chlorcarbonaten der Phenole wurden folgende Äther dargestellt: *Phenol-Normalbutylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_4H_9)$, Siedep. 129 bis 130° unter 25 mm Druck, Dichte bei 0° 1,0507. *Phenol-Normalheptylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_7H_{15})$, Siedep. 136° unter 25 mm Druck, Dichte bei 0° 1,0465. *Phenol-Normaloctylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_8H_{17})$, Siedep. 145° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,0432. *Phenol-Caprylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_8H_{17})$, Siedep. 142 bis 145° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,0492. *Phenol-Benzylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OCH_2.C_6H_5)$, Siedep. 180 bis 190° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1366. *Orthokresol-Äthylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_4.CH_3)(OC_2H_5)$, Siedep. 132° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1271. *Metakresol-Äthylkohlensäureäther*, Siedep. 135 bis 138° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1351. *Parakresol-Äthylkohlensäureäther*, Siedep. 138 bis 140° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1389. *Paramonochlorphenol-Äthylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_4Cl)(OC_2H_5)$, Siedep. 135 bis 145° unter 30 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1726. *Thymol-Äthylkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_3CH_3C_3H_7)(OC_2H_5)$, Siedep. 145 bis 154° unter 25 mm Druck, Dichte bei 0° 1,1524. Alle diese Äther sind farblose Flüssigkeiten. *Se.*

Albert Morel. Reaktion der Chlorcarbonate der Phenole[2]). — Auf *Phenole* wirken die Chlorcarbonate der Phenole nicht ein, mit *Alkaliphenolaten* in konzentrierter wässeriger Lösung reagieren sie unter Bildung gemischter Äther. Dargestellt wurden: *Phenol-Parakresolkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_6H_4CH_3)$, feine Nadeln

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 815—823. — [2]) Daselbst, S. 823—830.

vom Schmelzp. 94°. *Phenol-Guajacolkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_6H_4OCH_3)$, Schmelzp. 82°. *Phenol-Paramonochlorphenolkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_5)(OC_6H_4Cl)$, Schmelzp. 92°. *Guajacol-Paramonochlorphenolkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_4Cl)(OC_6H_4OCH_3)$, Schmelzp. 98°. *Parakresol-Guajacolkohlensäureäther*, $CO(OC_6H_4CH_3)(OC_6H_4OCH_3)$, Schmelzp. 99°. Bei der Einwirkung von *Amidoverbindungen* auf die Chlorcarbonate der Phenole in alkoholischer Lösung entstehen Phenolester der Carbamidsäure. Beschrieben werden folgende Verbindungen: *Phenylcarbamidsäurephenylester*, $CO(OC_6H_5)(NHC_6H_5)$, feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 125,5°. *Phenylcarbamidsäureguajacolester*, $CO(OC_6H_4OCH_3)(NHC_6H_5)$, feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 13,6°. *Phenylcarbazinat des Phenyls*, $CO(OC_6H_5)(NH.NHC_6H_5)$, aus Phenylhydrazin und Phenylchlorcarbonat, kleine Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 123°. Alle diese Urethane sind in kaltem Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich, in kochendem Wasser fast unlöslich, in allen organischen Flüssigkeiten löslich. Aus Chloroform lassen sie sich sehr gut umkristallisieren. *Phenylcarbamidsäuredipropylester*, $CO(OC_6H_5)[N(C_3H_7)_2]$, aus Dipropylamin und Phenylchlorcarbonat, Siedep. 168° unter 30 mm Druck. Bei der Einwirkung von Phenylchlorcarbonat oder besser von Phosgen auf Pyridin in ätherischer Lösung entsteht eine sehr unbeständige Verbindung von der Formel $(C_5H_5N)_2COCl_2$. *Se.*

Albert Morel. Über das Phenylchloracetat und seine Reaktionen[1]). — Das *Phenylchloracetat*, $CH_2Cl.COOC_6H_5$[2]), entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phenol mit 1 Mol. Monochloracetylchlorid in Form farbloser Kristalle vom Schmelzp. 44 bis 45°. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit absolutem Alkohol auf 130° entsteht Phenol und *Äthylchloracetat*, $CH_2Cl.COOC_2H_5$, welches unter 30 mm Druck bei 55 bis 60° oder bei 142 bis 145° unter gewöhnlichem Druck siedet. Dieselbe Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phenylchloracetat bei gewöhnlicher Temperatur, während bei 130° *Diäthylglycolat*, $CH_2(OC_2H_5)COOC_2H_5$[3]), entsteht. Wird ganz trockenes Ammoniak in eine 20 proz. ätherische Lösung von Phenylchloracetat eingeleitet, so entsteht in Wasser unlösliches *Monochloracetamid*, $CH_2Cl.CONH_2$, vom Schmelzp. 118°, und Ammoniumphenolat, welches durch Wasser in Phenol und Ammoniak zersetzt wird. *Se.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 958—964. — [2]) JB. f. 1871, S. 476 (Prevost, Monochloressigsäurephenol). — [3]) JB. f. 1871, S. 553 (Henry, Glycolsäureäthyläther).

Albert Morel. Über die Reaktionen des Phenylchloracetats und des Phenylglycolats [1]). — Bei der Einwirkung von 2 Mol. Anilin auf 1 Mol. Phenylchloracetat bei Wasserbadtemperatur entsteht das *Phenylglycolat des Phenyls*, $CH_2(NHC_6H_5)COOC_6H_5$, kleine, farblose Blättchen vom Schmelzp. 82 bis 83°, während sich beim Kochen *Phenylglycolanilid*, $CH_2(NHC_6H_5)-CONHC_6H_5$, Blättchen vom Schmelzp. 111 bis 112°, bildet. Mit Phenylhydrazin liefert Phenylchloracetat bei 50° ein *Phenylhydrazinacetat des Phenols*, $CH_2(NH.NHC_6H_5)-COOC_6H_5$, farblose Blättchen vom Schmelzp. 93 bis 94°, mit Pyridin ein sehr unbeständiges Kondensationsprodukt von der Formel $CH_2Cl(C_5H_5N)-COOC_6H_5$. Phenolnatrium wirkt in der Kälte auf Phenylchloracetat nicht ein, beim Erhitzen auf 127° entsteht das *neutrale Phenylglycolat*, $CH_2(OC_6H_5)-COOC_6H_5$, feine, farblose, monokline Nadeln vom Schmelzp. 58°. Beim einstündigen Kochen dieser Verbindung mit absolutem Alkohol bildet sich *Äthylphenoxyacetat*, $CH_2(OC_6H_5)-COOC_2H_5$, vom Siedep. 145 bis 150° unter 30 mm Druck. Wird trockenes Ammoniakgas in die abgekühlte Lösung des Phenylglycolats geleitet, so entsteht das *Amid*, $CH_2(OC_6H_5)-CONH_2$, feine Nadeln vom Schmelzp. 101°. — Anilin wirkt bei Siedehitze auf Phenylglycolat unter Bildung von *Phenoxyacetanilid*, $CH_2(OC_6H_5)-CONHC_6H_5$, feine Nadeln vom Schmelzp. 99 bis 100°, ein. *Se.*

Carl Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung eines schwefelfreien Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Phenolsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 101191] [2]). — Beim Erhitzen von o- und p-Phenolsulfosäure mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung scheidet sich aus der anfangs klaren Lösung ein amorpher Niederschlag ab. Wird derselbe filtriert, mit siedendem Alkohol gewaschen und getrocknet, so erhält man ein weißes, in allen Lösungsmitteln unlösliches, hygroskopisches Pulver, das sich an der Luft rötet. Beim Erhitzen wird Formaldehyd abgespalten. Der *Körper* ist schwefelfrei und soll in der Wundbehandlung als Antisepticum Anwendung finden. Mit Natronlauge erhitzt bildet sich nach dem Ansäuern der Dialkohol des Phenols, $[C_6H_3(CH_2OH)_2OH]_n$. *Sd.*

F. Hoffmann-La Roche u. Co. in Grenzach, Baden. Verfahren zur Darstellung von p-Sulfophenol-Quecksilber-Ammonium-Tartrat. [D. R.-P. Nr. 104904] [3]). — Frisch bereitetes Parasulfophenolquecksilber wird in Weinsäure unter nachherigem Zusatz

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 964—969. — [2]) Patentbl. 20, 77; vergl. JB. f. 1898, S. 1691. — [3]) Patentbl. 20, 773.

von Ammoniak oder in weinsaurem Ammoniak gelöst und eingedampft. Das erhaltene *Sulfophenol-Quecksilber-Ammonium-Tartrat* ist in Wasser leicht löslich, besitzt große antiseptische Kraft ohne Giftigkeit, fällt kein Eiweiß und greift Eisen nicht an. *Sd.*

Walther Borsche. Über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf alkalische Nitrosophenollösungen[1]. — *Diazobenzolchlorid* wirkt auf Nitrosophenol in alkalischer Lösung lebhaft unter starker Stickstoffentwickelung ein. Das zurückbleibende Produkt enthält fünf verschiedene Substanzen, von denen drei sich noch nicht in charakterisierbare Derivate überführen ließen, während die Trennung der zwei anderen durch fraktionierte Fällung ihrer Lösungen in Alkalilauge mittels Kohlensäure gelingt. Die durch Kohlensäure schwerer fällbare Verbindung, $C_{12}H_9NO_2$, ist *Nitrosooxydiphenyl*, $(C_6H_5)C_6H_3(NO)(OH)$, welches aus Alkohol in gelben, metallglänzenden, sich bei 174° zersetzenden Schuppen kristallisiert. Die Verbindung gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion, ihre *Benzoylverbindung*, $C_{19}H_{13}NO_3$, braungelbe Blättchen, schmilzt bei 173 bis 174° unter Zersetzung. Zinn und Salzsäure reduzieren das Nitrosooxydiphenyl zu dem *Chlorhydrat des 1-Oxy-4-amidodiphenyls*, $C_{12}H_{12}NOCl$, farblosen Kristallwarzen, die unscharf bei 214° schmelzen. Das freie *Oxyamidodiphenyl* bildet farblose, sehr unbeständige Nädelchen vom Schmelzp. 192°, die bei der Behandlung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in *Diphenylmonochinon*, $C_6H_5 . C_6H_3O_2$, braune, stark glänzende Blättchen vom Schmelzp. 107°, übergehen. Bei der Reduktion liefert dieses Chinon ein sehr leicht lösliches Hydrochinon. — Die durch Kohlensäure leichter fällbare *Verbindung*, $C_{18}H_{13}NO_2$, welche ebenfalls die Liebermannsche Reaktion sehr deutlich gibt, ist wahrscheinlich als *p-Nitrosooxydiphenylbenzol* aufzufassen. Sie scheidet sich aus siedendem Eisessig in olivengrünen, stark glänzenden Blättchen ab, die unter Zersetzung bei 242 bis 244° schmelzen. Ihre *Benzoylverbindung*, $C_{25}H_{17}NO_3$, kristallisiert aus Chloroform-Alkohol in Nadeln oder kleinen, goldbraunen Prismen vom Schmelzp. 163 bis 164°. Mit Zinn und rauchender Salzsäure (bei Wasserbadtemperatur) entsteht aus dem p-Nitrosooxydiphenylbenzol das *Chlorhydrat des p-Amidooxydiphenylbenzols*, $C_{18}H_{16}NOCl$, lange, farblose, atlasglänzende Nadeln. Das aus seinem Chlorhydrate abgeschiedene freie *p-Amidooxydiphenylbenzol*, $C_{18}H_{15}NO$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zunächst farblosen, großen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich schnell rosenrot

[1] Ber. 32, 2935–2940.

färben und bei 146 bis 147° schmelzen. Bei der Oxydation dieser Verbindung bildet sich *Diphenylbenzochinon*, $C_{18}H_{12}O_2$, lange, rote Nadeln vom Schmelzp. 137 bis 138°, die, in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub behandelt, in *Diphenylbenzohydrochinon*, $C_{18}H_{14}O_2$, farblose, sich bald bräunende Blätter vom Schmelzp. 177 bis 178°, übergehen. Über die Konstitution der beiden aus Nitrosophenol und Diazobenzolchlorid gewonnenen Verbindungen können bestimmte Angaben noch nicht gemacht werden. *Se.*

Frédéric Reverdin und F. Eckhard. Über einige Chloranisidine und über das Metachloranisol [1]). — Durch Eintragen von rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (1 Tl.) in o-Chloranisol (1 Tl.) entsteht *o-Chlor-p-nitranisol*, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NO_2$ (1, 2, 4), weiße Nadeln vom Schmelzp. 95°, welche, mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, in *o-Chlor-p-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2$ (1, 2, 4), übergehen. Letztere Verbindung ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, sie kristallisiert aus Benzin in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 62°. — Bei der Nitrierung des p-Chloranisols entsteht außer *p-Chlor-o-nitranisol-(1, 4, 2)* [2]) auch das *Dinitro-p-chlorphenol*, welches aus Benzin in langen, gelblichweißen Nadeln vom Schmelzp. 80° kristallisiert. Das aus dem p-Chlor-o-nitranisol mittels Zinn und Salzsäure erhaltene *p-Chlor-o-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)Cl.NH_2$ (1, 4, 2), weiße, bei 82° schmelzende Nadeln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, und in Alkohol, Benzol, sowie in Äther leicht, schwer in Benzin löslich. Wird in diesem Anisidin die Amidogruppe nach der Sandmeyerschen Reaktion durch Chlor ersetzt, so entsteht das von Hugounenq [3]) bereits beschriebene *Dichloranisol*, $C_6H_3(OCH_3).Cl.Cl$ (1, 2, 4), welches aus Alkohol in weißen, bei 26 bis 27° schmelzenden Nadeln kristallisiert und mit Wasserdampf flüchtig ist. Das von Herold [4]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des o-Anisidins gewonnene *Chloranisidin* vom Schmelzp. 52° hat die Konstitution $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)Cl$ (1, 2, 5), nicht $C_6H_3(OCH_3)(NH_2)Cl$ (1, 4, 2), wie Beilstein [5]) angibt. Zur Herstellung von *o-Chlor-m-anisidin*, $C_6H_3(OCH_3)Cl(NH_2)$ (1, 2, 5), wird in dem bei 139 bis 140° schmelzenden m-Nitro-o-anisidin [6]) die Amidogruppe durch Chlor ersetzt und das mit Wasserdampf flüchtige *m-Nitro-o-Chloranisol*, $C_6H_3(OCH_3)Cl(NO_2)$ (1, 2, 5), lange, gelblichweiße Nadeln vom Schmelzp. 83°,

---

[1]) Ber. 32, 2622—2627; Arch. ph. nat. [4] 8, 433—440. — [2]) JB. f. 1896, S. 1157; Ber. 29, 2595. — [3]) JB. f. 1889, S. 1399; Bull. soc. chim. [3] 2, 273. — [4]) JB. f. 1882, S. 676; Ber. 15, 1684. — [5]) Handb. d. Chem. 2, 726. — [6]) Dargestellt von der Fabrik chemischer Produkte zu Thann und Mühlhausen.

mit Zinn und Salzsäure reduziert. Das so erhaltene *o-Chlor-m-anisidin* ist mit Wasserdampf flüchtig und kristallisiert aus Benzin-Benzol in kleinen weißen, bei 77° schmelzenden Nadeln. — Wird im m-Nitro-o-anisidin die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzt, das erhaltene m-Nitro-o-anisol reduziert und an Stelle der Amidogruppe Chlor eingeführt, so entsteht *m-Chloranisol*, $C_6H_4(OCH_3)Cl(1,3)$, ein schwach gelb gefärbtes, mit Wasserdämpfen destillierendes Öl, welches unter 728 mm Druck bei 191 bis 192° übergeht. *Se.*

Hugo Ditz und Franz Cedivoda. Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen [1]. — Das Prinzip dieser Methode zur Bestimmung der Homologen und Isomeren des Phenols in Gemischen von Phenol mit Kresol oder der Kresole untereinander beruht auf dem verschiedenen Bromaufnahmevermögen der Phenole. Wird dieses bei Einhaltung bestimmter Bedingungen für die einzelnen Phenole festgestellt, und ermittelt man die Menge des von einer ihrem Gewichte nach bekannten Menge des Phenolgemisches aufgenommenen Broms unter denselben Bedingungen, so lassen sich die Mengen der Phenole, aus denen das Gemisch zusammengesetzt ist, berechnen. — Die Ausführung der Versuche geschah so, daß abgemessene Mengen einer Lösung der Kresole in Natronlauge oder von Phenol in Wasser mit verschiedenen Mengen Bromid-Bromatlösung versetzt, Salzsäure und nach kurzem Stehenlassen Jodkaliumlösung zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titriert wurde. Bei anderen Versuchen wurde von den beim Schütteln der Lösungen mit Bromid-Bromat und konzentrierter Schwefelsäure ausfallenden Bromkresolen abfiltriert, das Filtrat mit Jodkalium versetzt und das freigewordene Jod titriert. Auch die Menge Brom, welche die entstandenen Bromkresole bei Gegenwart von Jodkalium abgeben, wurde bestimmt. Unter den gewählten Bedingungen nehmen *o-* und *p-Kresol* je zwei bezw. drei Brom, Phenol und *m-Kresol* drei bezw. vier Brom auf. Die erhaltenen Resultate lassen sich zur Analyse von Phenolgemischen verwenden, wenn das Gewicht der Gesamtphenole bei der Berechnung bekannt ist. Sind die Phenole in einem Produkte mit Wasser, Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und dergl. gemengt, so müssen sie nach der Isolierung in reinem, wasserfreiem Zustande abgewogen werden. Nach dem Verfahren von Ditz und Cedi-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 873—877; 897—902.

voda können in Kresolgemischen die Mengen von *o*- und *p-Kresol* einerseits, die von *m-Kresol* andererseits quantitativ bestimmt werden, in Gemischen von Phenol, *o*- und *p-Kresol* kann die Menge des Phenols und die Summe der beiden Kresole ermittelt werden. — Die quantitative Bestimmung des Gehaltes an Gesamtphenolen in Carbolölen u. s. w. kann nur so erfolgen, daß unter ganz gleichen Bedingungen in einem bestimmten Teile der in wässerige Lösung gebrachten, von den übrigen Bestandteilen des Carbolöls getrennten Phenole einerseits die Menge des aufgenommenen Broms bestimmt, andererseits das spezifische Bromaufnahmevermögen, der „Bromwert", in einem bestimmten Teile der ihrem Gewichte nach bekannten, rein dargestellten Phenole festgestellt wird. *Se.*

Wilhelm Vaubel. Über die Bromaufnahme der Phenole [1]). — Im Anschlusse an das vorstehende Referat weist Vaubel auf die von ihm früher [2]) erhaltenen, von Ditz und Cedivoda bestätigten Resultate über die Bromaufnahme von o-, m- und p-Kresol hin und macht darauf aufmerksam, daß es den von ihm für die Konfiguration des Benzolkerns aufgestellten Bedingungen entspricht, wenn, wie die Genannten gefunden haben, Tribromphenolbrom und Tribrom-m-kresolbrom leicht mit Jodkalium reagieren, Dibrom-o- und -p-kresolbrom dagegen nicht. *Se.*

Hugo Ditz. Über die Bromaufnahme der Phenole [3]). — Der Artikel enthält Bemerkungen zu der vorstehend besprochenen Mitteilung Vaubels. Hervorzuheben ist, daß Vaubel zuerst darauf hinwies, daß der Eintritt des Broms in den Benzolkern bei den isomeren Kresolen ein verschiedener ist, daß dagegen die Arbeit von Ditz und Cedivoda [4]) zur Aufklärung des verschiedenen Bromwertes der Phenole beigetragen hat. Unter „Bromwert" ist die Gesamtmenge des Broms zu verstehen, welche bei den Titrationsmethoden von den Phenolen im Kern und in der Hydroxylgruppe aufgenommen wird. *Se.*

C. Martini. Über die Konstitution des Dichlor-o-kresols [5]). — Durch Einwirkung von Chlorschwefel auf o-Kresol wurde in einer Ausbeute von 74 Proz. *Dichlor-o-kresol* vom Schmelzp. 54,5 bis 55° dargestellt. Sein *Methyläther*, $C_6Cl_2H_2(CH_3)(OCH_3)_{[1,2]}$, gleicht in der Kristallform dem Menthol, riecht aromatisch und schmilzt bei 29 bis 30°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1031—1032. — [2]) JB. f. 1893, S. 1049; J. pr. Chem. [2] 48, 75. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 1155—1156. — [4]) Dieser JB., S. 1626. — [5]) Gazz. chim. ital. 29, II, 60—64; vergl. auch das folgende Referat.

liefert er das *Methylderivat der Dichlorsalicylsäure*, $C_6Cl_2H_2(COOH)(OCH_3)_{[1,2]}$, weiße, prismatische Nadeln, welche bei 166,5 bis 167° schmelzen und unter teilweiser Zersetzung sublimieren. Durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure auf 120 bis 130° wird die Methylgruppe abgespalten und es entsteht *Dichlorsalicylsäure-(3,5)* vom Schmelzp. 219,5°[1]), welche durch Überführung in ihr *Blei-* und *Silbersalz*, sowie in ihren *Methyläther* (Schmelzp. 143 bis 144°) identifiziert wurde. Auch das *Acetylderivat des Dichlorsalicylsäuremethyläthers*, $C_6Cl_2H_2(OC_2H_3O)(COOCH_3)$, (Schmelzp. 47 bis 54°) und der Dichlorsalicylsäureäthyläther (Schmelzp. 54 bis 59°) wurden, wenn auch nicht ganz rein, dargestellt. Die Resultate dieser Untersuchung zeigen, daß dem *Dichlor-o-kresol* vom Schmelzp. 55° die Konstitutionsformel $C_6H_2\equiv[CH_{3[1]}, OH_{[2]}, Cl_{[3]}, Cl_{[5]}]$ zukommt. *Se.*

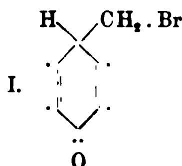
V. Bertozzi. Über die Konstitution des Dichlor-p-kresols[2]). — *Dichlor-p-kresol*, aus p-Kresol und Chlorschwefel[3]), wurde durch Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge und Jodmethyl in den *Dichlor-p-kresolmethyläther*, $C_6H_2Cl_2(CH_3)OCH_3$, übergeführt. Letzterer bildet ein farbloses Öl, welches unter gewöhnlichem Drucke bei 234° siedet. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 am Rückflußkühler erhitzt, liefert er *Dichloranissäure*, $C_6H_2Cl_2(OCH_3).COOH$, lange weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 200 bis 201°. Aus dieser entsteht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130 bis 140° *Dichlor-p-oxybenzoësäure*, $C_6H_2Cl_2(OH).COOH$, kleine, nadelförmige Kristalle vom Schmelzp. 265°[4]). *Dichlor-p-kresolbenzoyläther*, $C_6H_2Cl_2(CH_3).OCOC_6H_5$, bildet dicke, monokline Prismen vom Schmelzp. 89°. Dichlor-p-kresol wurde auch nach Claus und Riemann[5]) aus p-Kresol und Chlor dargestellt, alsdann methyliert und das Methylderivat mit Salpetersäure oxydiert. Die Resultate waren dieselben wie bei dem mittels Chlorschwefel dargestellten Dichlor-p-kresol. Dem letzteren kommt somit, wie zu erwarten war, folgende Konstitutionsformel zu: $C_6H_2(CH_3)Cl(OH)Cl_{[1,3,4,5]}$, d. h. die beiden Chloratome treten zur Hydroxylgruppe in Orthostellung. *Se.*

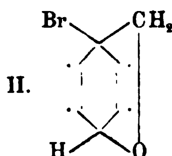
---

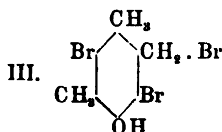
[1]) Lössner, J. pr. Chem. [2] 13, 429; JB. f. 1876, S. 305, gab 214°; Zincke, Ann. Chem. 261, 252; JB. f. 1890, S. 1802, 219° an; vergl. auch JB. f. 1878, S. 762 (J. E. Smith). — [2]) Gazz. chim. ital. 29, II, 35—41. — [3]) Vergl. Mazzara und Lamberti, Gazz. chim. ital. 26, 311; JB. f. 1896, S. 1160. — [4]) Nach Lössner, J. pr. Chem. [2] 13, 418, 434; JB. f. 1876, S. 305, schmilzt die Dichlor-p-oxybenzoësäure bei 255 bis 256°; nach Zincke, JB. f. 1890, S. 1801, bei 259 bis 260°. — [5]) JB. f. 1883, S. 925 f.; vergl. JB. f. 1896, S. 1160.

P. Cazeneuve. Über die Umwandlung des o-Kresolcarbonats in ein Homologes des o-Kresolphtaleïns[1]). — Über diese Abhandlung wurde bereits im vorigen Jahresberichte[2]) referiert. *Se.*

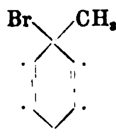
K. Auwers. Weitere Untersuchungen über die alkaliunlöslichen Phenolbromide[3]). — Wegen der Einzelheiten dieser Abhandlung, in welcher die zurzeit wahrscheinlichste Konstitution der alkaliunlöslichen Phenolbromide erörtert wird, muß auf das Original verwiesen werden. Hervorgehoben sei folgendes: Das neuerdings von Zincke[4]) für diese Verbindungen angenommene Symbol (Formel I) entspricht gewissen Umsetzungen derselben, z. B. ihrer Überführbarkeit in Urethane beim andauernden Erhitzen mit Phenylcyanat, besser, wie die Auwerssche Oxydformel (II):







Das *isomere Pseudocumenoltribromid*[5]) ist eine Metaverbindung von der Formel III. Ob ein Meta-Phenolbromid in Alkalien löslich oder unlöslich ist, hängt wesentlich von der Art der übrigen Substituenten ab. Die Metaphenolbromide sind gegen Alkalien in sehr verschiedenem Grade beständig, im übrigen läßt sich in allen derartigen Verbindungen das Bromatom der Seitenkette gegen die Reste von Alkoholen, Wasser, organischen Säuren u. s. w. austauschen, doch muß, im Gegensatze zu den sich weit schneller umsetzenden Ortho- und Para-Phenolbromiden, bei der Ausführung dieser Reaktionen mehrere Stunden lang gekocht werden. Alle Meta-Phenolbromide sind somit echte Phenole. Das ältere Zinckesche Schema:

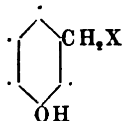


kommt als Konstitutionsformel für die reaktionsfähigen Phenolbromide nicht mehr in Betracht. Das gesamte chemische Ver-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 70—72; J. Pharm. Chim. [6] 9, 5—7. — [2]) JB. f. 1898, S. 1695. — [3]) Ber. 32, 2978—2987; vergl. bezüglich der früheren Untersuchungen JB. f. 1898, S. 1746 ff. — [4]) J. pr. Chem. [2] 58, 441; 59, 228; JB. f. 1898, S. 2019 und 2301. — [5]) Dieser JB., S. 1641.

halten der Phenolbromide läßt sich durch keines der angewandten Formelbilder zum Ausdruck bringen. Der Kern dieser Untersuchungen liegt daher nicht in der Aufstellung einer bestimmten Formel, sondern in der Feststellung der Tatsache, daß Verbindungen, die aus ortho- und para-methylierten Phenolen durch Eintritt bestimmter negativer Substituenten in die Seitenkette entstehen, eine charakteristische Reaktionsfähigkeit besitzen, die nicht vorauszusehen war und wohl auf stereochemische Gründe zurückzuführen ist. — In den nachstehend besprochenen Abhandlungen hebt Auwers bei den reaktionsfähigen Ortho- und Para-Phenolhaloiden die in Form von Halogenwasserstoff leicht abspaltbaren Halogenatome und das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch **fetten Druck** hervor. Durch *kursiven Druck* wird angedeutet, daß das betreffende Phenolhaloid unter dem Einfluß von Alkalien leicht Halogenwasserstoff verliert, aber nicht zu den abnorm reaktionsfähigen Verbindungen gehört. Eine Formel, in der die Halogenatome der Seitenkette gewöhnlichen Druck aufweisen, zeigt an, daß die Verbindung sich klar in Alkali löst und erst allmählich in dieser Lösung Halogenwasserstoff verliert, sich also wie ein gewöhnliches Phenol verhält. *Se.*

K. Auwers. Über Beziehungen zwischen der Konstitution von Meta-Phenolhaloiden und ihrem Verhalten gegen Alkalien[1]. — m-Phenolhaloide vom Typus



verhalten sich je nach der Art ihrer Kernsubstituenten gegen wässerige Alkalilauge sehr verschieden[2]. Einzelne dieser Verbindungen werden durch Alkalien sofort zerstört, andere können längere Zeit ohne wesentliche Veränderung in verdünnten Laugen gelöst bleiben. Das Verhalten der m-Phenolhaloide gegen verdünnte Natronlauge wurde[3] bei 25 derartigen Verbindungen geprüft. Es ergab sich bei diesen Versuchen, daß alle Körper, welche kein Methyl enthalten, gegen verdünnte Natronlauge beständig sind, während die methylhaltigen m-Phenolhaloide von Alkali so rasch angegriffen werden, daß sich der abgespaltene Halogenwasserstoff bereits eine Minute nach der Einwirkung nach-

[1]) Ber. 32, 3583—3587. — [2]) Vergl. vorstehendes Referat; Ber. 32, 2983. — [3]) Zusammen mit O. Anselmino; vergl. das folgende Referat.

weisen läßt. Die Methylgruppe scheint also auf das Verhalten der m-Phenolhaloide gegen Alkalien von maßgebendem Einfluß zu sein, der Einfluß der anderen Substituenden tritt ganz zurück. Phenolbromide mit einer Methylgruppe sind beständiger, wie solche mit zwei Methylgruppen. Der Einfluß einer Methylgruppe hört auf, wenn ein negativer Substituent (OH, OC_2H_5 u. s. w.) in sie eingeführt wird. *Se.*

K. Auwers und O. Anselmino. Über den Abbau von Phenolen durch Bromierung[1]). — Beim Erhitzen von Phenolen oder deren Substitutionsprodukten im Rohr werden allgemein höher bromierte Abkömmlinge der betreffenden Phenole gebildet, wie weit die Bromierung fortschreitet, hängt besonders von der angewandten Temperatur ab. Läßt man dagegen auf dieselben Phenole bei gewöhnlicher Temperatur Brom im offenen Gefäße einwirken, so tritt eine Abspaltung von Kohlenstoff ein unter Bildung von Derivaten der nächst niederen Homologen der angewandten Phenole. Der verschiedene Verlauf der Reaktion ist dadurch bedingt, daß im Rohr der Einfluß der Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, während bei der Bromierung im offenen Gefäße ein Gemisch von Brom und wässeriger Bromwasserstoffsäure auf die Phenole einwirkt, indem der entstehende Bromwasserstoff Wasser aus der Luft anzieht. Als Zwischenprodukt entstehen bei dieser Reaktion alkaliunlösliche Phenolbromide. Es wird nur paraständiges Methyl abgespalten, ortho- und metaständiges nicht. Die Abspaltung erfolgt bei allen in Parastellung methylierten Phenolen, sowie bei ihren Acetylverbindungen und ihren Äthern ohne Schwierigkeit. Bei Phenolen, welche noch nicht oder nur im Kern bromiert sind, läßt man zur Ausführung der beschriebenen Spaltung die Substanz mit überschüssigem Brom so lange stehen, bis das Reaktionsprodukt das Maximum an Alkalilöslichkeit erreicht hat. Ist Wasserstoff der paraständigen Methylgruppe durch Brom substituiert, so wird der Körper mit Brom und einigen Tropfen Wasser behandelt. Enthält das Phenol mehrere bromsubstituierte Seitenketten, so muß das Gemisch von Phenol, Brom und wenig Wasser ein bis drei Stunden auf dem Wasserbade digeriert werden. — Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt: *Tribrom-p-xylenol* (Schmelzp. 178 bis 179°) aus Dibrompseudocumenol und aus Dibrom-p-oxypseudocumylbromid; *Tribrom-m-oxy-p-xylylbromid*, $C_6Br_3(CH_2Br)(CH_3)OH$, aus Ligroin in sehr feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp.

---

[1]) Ber. 32, 3587—3597.

118 bis 119° kristallisierend, aus Dibrom-m-oxypseudocumylbromid und aus Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-bromid; *Tribrom-p-xylylenbromid*, $C_6Br_3(CH_2Br)(CH_2Br)OH$, aus dem 1',3',4',2,5-Pentabrompseudocumenol. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig in kleinen, weißen, seideglänzenden Nädelchen mit 1 Mol. Kristalleisessig. Die essigsäurefreie Substanz schmilzt bei 184°. Ferner das *Tetrabrom-m-kresol*, $C_6Br_4(CH_3)OH$ (Schmelzp. 193 bis 194°), aus Tribrom-o-xylenol, das *Tetrabrom-m-oxybenzylbromid*, $C_6Br_4(CH_2Br)OH$ (Schmelzp. 136 bis 137°), aus Tribrom-m-oxy-o-xylylbromid und aus Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromid; das *Tetrabrom-o-kresol* (Schmelzp. 206 bis 207°)[1]), aus Tribrom-as.-m-xylenol, das *Tetrabrom-o-oxybenzylbromid*, $C_6Br_4(CH_2Br)OH$ (Schmelzp. 158 bis 159°), aus Tribromoxy-m-xylylenbromid; das *Pentabromphenol*[2]) (Schmelzp. 225°) aus Tetrabrom-p-kresol; das *Tetrabromphenol*, C_6HBr_4OH[3]), aus Dibrom-p-oxybenzylbromid. Die Verbindung wurde in nicht ganz reinem Zustande (Schmelzp. 114° anstatt 120°) erhalten. *Se.*

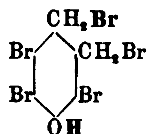
K. Auwers. Über die Einwirkung von Chloroform und Alkali auf as.-o-Xylenol[4]). — Chloroform (40 g) wirkt auf die warme Lösung von as.-o-Xylenol (20 g) und Natron (40 g) in 1 Liter Wasser unter Bildung von *m-p-Dimethylsalicylaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$, und einer alkaliunlöslichen Substanz von der Formel $C_9H_{10}OCl_2$ ein. Der *Dimethylsalicylaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)(CHO)$, wird dem ätherischen Auszuge des mit Wasserdampf übergetriebenen Anteils des angesäuerten Reaktionsproduktes durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung entzogen. Der aus seiner Bisulfitverbindung (farblose Blättchen) gewonnene Aldehyd kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln und dünnen Blättchen vom Schmelzp. 40 bis 42°, die von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Die von der Bisulfitverbindung abfiltrierte ätherische Lösung enthält die chlorhaltige *Verbindung* $C_9H_{10}OCl_2$, welche sich aus Ligroin in derben Kristallen vom Schmelzp. 102 bis 103° abscheidet. *Se.*

K. Auwers. Über Phenolbromide aus as. o-Xylenol und as. m-Xylenol[5]). — In dieser Abhandlung wird der Inhalt der drei folgenden Experimentaluntersuchungen von K. Auwers und W. Hampe, K. Auwers und R. Frhr. v. Erggelet, K. Auwers und H. Burrows[6]) zusammengefaßt. Um Wiederholungen zu

[1]) Vergl. Bodroux, Compt. rend. **126**, 1283; Bull. soc. chim. [3] **19**, 757; JB. f. 1898, S. 1679. — [2]) Körner, Ann. Chem. **137**, 210; JB. f. 1866, S. 576. — [3]) Daselbst. — [4]) Ber. **32**, 3598—3599. — [5]) Daselbst, S. 2987—3005. — [6]) Siehe die drei folgenden Referate.

vermeiden, sei daher auf den Inhalt dieser Mitteilung verwiesen und besonders bemerkt, daß am Schlusse derselben die Formeln für die Produkte, welche bei kurzer Einwirkung von Natriumacetat, Methylalkohol und wässerigem Aceton in der Hitze auf die beiden Xylenolpentabromide und das Heptabromid des as. o-Xylenols entstehen, tabellarisch zusammengestellt sind. — Ein beliebig hoch bromiertes Phenolbromid besitzt so viel leicht bewegliche Bromatome, als sich in ihm Bromatome in ortho- oder paraständigen Methylgruppen befinden. Nach dieser Regel läßt sich in jedem Falle vorhersagen, welche Derivate bei der Umsetzung beliebiger Phenolbromide mit anderen chemischen Stoffen entstehen werden. *Se.*

K. Auwers und R. Frhr. v. Erggelet. Über das Pentabromderivat des as.-o-Xylenols[1]). — *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromid*[2]),



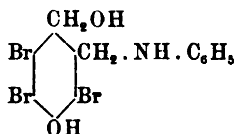
bildet sich bei siebenstündigem Erhitzen von Tribrom-o-xylenol mit überschüssigem Brom im Rohr auf 130°, es kristallisiert aus Eisessig in glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 149 bis 150°, die sich nur in der Hitze in Eisessig, Essigester, Benzol und Xylol leicht, in heißem Ligroin schwer auflösen, in wässerigen Alkalien aber unlöslich sind. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, geht das Pentabromid in seine *Monoacetylverbindung*, $C_6Br_3(CH_2.Br)_2O.C_2H_3O$, feine, bei 127 bis 128° schmelzende Nadeln, über. Dieses Acetat wird durch etwas Zinkstaub in heißer, eisessigsaurer Lösung zu der *Acetylverbindung des gewöhnlichen Tribrom-o-xylenols*, kleine Prismen vom Schmelzp. 111 bis 112°, reduziert. Der Methyläther des *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(CH_2.OCH_3)(CH_2.Br)OH$, entsteht beim Kochen des Pentabromids mit Methylalkohol, er kristallisiert aus Eisessig oder Methylalkohol in rosettenförmig verwachsenen Nädelchen vom Schmelzp. 132 bis 133°, welche, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, in die *Diacetylverbindung*, $C_6Br_3(CH_2.OCH_3)(CH_2.OC_2H_3O)(O.C_2H_3O)$, kleine, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 101 bis 102°, übergehen. Der in analoger Weise aus dem Pentabromid und absolutem Alkohol gewonnene *Äthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbrom-*

---

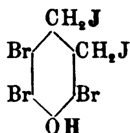
[1]) Ber. 32, 3016—3033. — [2]) In diesem Referate der Kürze halber als Pentabromid bezeichnet.

hydrins, $C_6Br_3(CH_2.OC_2H_5)(CH_2Br)OH$, kristallisiert aus Eisessig in schiefwinkligen Prismen vom Schmelzp. 124 bis 125°, die entsprechende *Diacetylverbindung*, $C_6Br_3(CH_2.OC_2H_5)(CH_2.OC_2H_3O)(O.C_2H_3O)$, scheidet sich aus Ligroin in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 105 bis 107° ab. Zur Gewinnung des *Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(CH_2Br)(CH_2OH)(OH)$, werden 10 g Pentabromid in 50 ccm kaltem Aceton gelöst und mit Wasser (18 ccm) bis zum Eintreten einer bleibenden Trübung versetzt. Der Körper kristallisiert aus Benzol in feinen, in Alkalien leicht löslichen Nadeln vom Schmelzp. 166 bis 167°, er läßt sich, wenn auch nur schwer und unter Erzielung schlechter Ausbeuten, durch Erwärmen mit Aceton und Wasser in *Tribrom-p-oxy-o-xylylenglycol*, $C_6Br_3(CH_2OH)_2OH$, gelbe Kriställchen vom Schmelzp. 185°, überführen. Bei andauerndem Erhitzen dieses Glycols mit Alkoholen auf dem Wasserbade werden die beiden alkoholischen Hydroxylgruppen ätherifiziert, der betreffende *Dimethyläther* ist ein farbloses, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 157°, der *Diäthyläther* kristallisiert aus Alkohol in derben, bei 94° schmelzenden Prismen und Würfeln. Wenn letztere Verbindung mit alkoholischer Natronlösung und Jodäthyl einige Stunden auf dem Wasserbade digeriert und der zuerst entstehende *Triäthyläther des Glycols*, ein dickes Öl, in essigsaurer Lösung bei 100 bis 110° mit Bromwasserstoffgas behandelt wird, so entsteht der *Äthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromids*, $C_6Br_3(CH_2Br)_2(OC_2H_5)$, welcher aus Eisessig in perlmutterglänzenden, unscharf zwischen 108 und 114° schmelzenden Nadeln kristallisiert. — Die *Monoacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(CH_2Br)(CH_2.OC_2H_3O)OH$, feine Nadeln vom Schmelzp. 154 bis 155°, entsteht, wenn das Pentabromid (1 Mol.) mit Natriumacetat (1 Mol.) in konzentrierter essigsaurer Lösung 10 bis 15 Minuten lang gekocht wird. Dieses Monoacetat löst sich leicht in Äther, Aceton und Benzol, schwieriger in Eisessig und Ligroin, es wird durch kochenden Alkohol nicht verändert, löst sich in verdünnten Alkalien und vereinigt sich mit Phenylcyanat zu einem *Phenylurethan*, $C_{13}H_{13}O_4NBr_4$, schönen Prismen vom Schmelzp. 193°. Beim einstündigen Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Monoacetat in die *Diacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins*, $C_6Br_3(CH_2Br)(CH_2.OC_2H_3O)(OC_2H_3O)$, über, welche aus Alkohol oder Ligroin in kleinen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 116° kristallisiert und beim gelinden Erwärmen ihrer essigsauren Lösung mit Silberacetat in die *Triacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenglycols*, $C_6Br_3(CH_2.OC_2H_3O)_2(OC_2H_3O)$, übergeht. Dieses

Triacetat kristallisiert aus Methylalkohol oder Ligroin in kleinen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln. Bei mehrstündiger Einwirkung von o-Toluidin (4 Mol.) auf das Pentabromid (1 Mol.) in Benzollösung entsteht das *Tribrom-p-oxy-o-xylylendi-o-toluidid*, $C_6Br_3(CH_2.NH.C_6H_4.CH_3)_2OH$, welches durch Kristallisation aus absolutem Alkohol in seideglänzenden, in verdünntem Alkohol klar löslichen Nadeln vom Schmelzp. 153° gewonnen werden kann. Der *Äthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylendi-o-toluidids*, $C_{24}H_{25}ON_2Br_3$, aus Tribromäthoxyxylylenbromid (Schmelzp. 108 bis 114°) und o-Toluidin, kristallisiert aus Alkohol als farbloses, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 121 bis 123°. Das *Tribrom-p-oxy-o-xylylendianilid*, $C_{20}H_{17}ON_2Br_3$, bildet sich aus dem Pentabromid und Anilin (gleiche Gewichtsteile) bei Zimmertemperatur, es ist ein amorphes, lichtbraunes, alkalilösliches Pulver. Der entsprechend dem Toluidinderivate hergestellte *Äthyläther des Tribrom-p-oxy-o-xylylendianilids*, $C_{22}H_{21}ON_2Br_3$, ist ein gelbes, nicht kristallisierbares Pulver. — Behufs Darstellung des *Tribrom-p-oxy-anilido-o-xylylalkohols*,



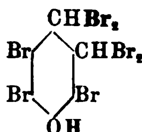
wird Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrin (Schmelzp. 166 bis 167°) (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) in Benzollösung fünf bis sechs Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Der Körper kristallisiert aus siedendem Benzol in kleinen, bei 171° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, die in Alkalien leicht löslich sind. *Tribrom-p-oxy-o-xylylenjodid*,



bildet sich beim Einleiten von Jodwasserstoff in die essigsaure, auf 90 bis 100° erwärmte Lösung des Tribromoxyxylylenbromhydrins vom Schmelzp. 166 bis 167°, es bildet derbe, lichtgelbe, bei 165 bis 166° schmelzende Kristalle, die beim eintägigen Stehenlassen ihrer mit Wasser versetzten Lösung in warmem Aceton in *Tribrom-p-oxy-o-xylylenjodhydrin*, $C_6Br_3(CH_2J)(CH_2OH)OH$, ein farbloses, kristallinisches, in Alkalien leicht lösliches Pulver vom Schmelzp. 193°, übergehen. Wird das Tribrom-p-oxy-o-xylylen-

bromhydrin (Schmelzp. 166 bis 167°) in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst, Zinkstaub zugesetzt und sofort abfiltriert, so bildet sich der *Tribrom-p-oxy-o-xylylalkohol*, $C_6Br_3(CH_3)(CH_2OH)OH$, welcher aus Benzol in feinen, seideglänzenden Nadeln kristallisiert. Diese verflüssigen sich unter Wasserabspaltung zwischen 170 und 180° und werden von Äther und Eisessig leicht aufgenommen. Durch verdünnte warme Salpetersäure wird dieser Oxyalkohol zu *Tribromtoluchinon* vom Schmelzp. 233 bis 235°, aus Alkohol in goldgelben, schillernden Blättchen kristallisierend, oxydiert. *Se.*

K. Auwers und H. Burrows. Über das Heptabromderivat des as. o-Xylenols[1]). — Zur Gewinnung des *1', 1', 2', 2', 3, 4, 6-Heptabrom-as.-o-xylenols*



wird Tribrom-o-xylenol (5 g) mit Brom (8,3 ccm = 25 g) sechs Stunden im Rohr auf 190° erhitzt. Das Heptabromid kristallisiert aus Eisessig in schönen, glänzenden, häufig lichtsilbergrauen, in Alkalien unlöslichen Nadeln vom Schmelzp. 199°, es wird beim Kochen mit Methylalkohol bis zur Lösung in *1', 1', 3, 4, 6-Pentabrom-2', 2'-dimethoxy-o-xylenol* (das *Dimethylacetal des Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyds*), $C_6Br_3(CHBr_2)CH(OCH_3)_2(OH)$, übergeführt, welches sich aus Ligroin in glänzenden, weißen Kriställchen vom Schmelzp. 116 bis 118° abscheidet. Die entsprechende *Diäthoxyverbindung*, $C_{12}H_{13}O_3Br_5$, kristallisiert aus Aceton-Ligroin in schön ausgebildeten Prismen vom Schmelzp. 143°. Diese Acetale werden durch Säuren sehr leicht gespalten, sie lösen sich in verdünntem, kaltem Alkali ohne Zersetzung. Säuren fällen sie aus diesen Lösungen unverändert wieder aus. — Wenn das Heptabromid (1 Mol.) in kochendem Eisessig gelöst und mit in Eisessig gelöstem Natriumacetat (2 Mol.) vier Minuten lang gekocht wird, so entsteht *1', 1', 3, 4, 6-Pentabrom-p-oxy-xylylidendiacetat*, $C_6Br_3(CHBr_2)CH(OC_2H_3O)_2(OH)$, welches aus Ligroin-Eisessig in schön ausgebildeten, wasserhellen Tafeln vom Schmelzp. 155° kristallisiert und, mit Essigsäureanhydrid gekocht, eine *Triacetylverbindung*, $C_{14}H_{11}O_6Br_5$, glänzende Prismen vom Schmelzp. 132 bis 133°, liefert. Der *1', 1', 2, 4, 6-Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*,

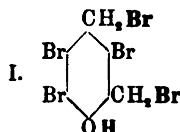
[1]) Ber. 32, 3034—3045.

$C_6Br_3(CHBr_2)(CHO)OH$, läßt sich am besten aus den oben erwähnten Acetalen gewinnen, indem das Heptabromid mit Alkohol bis zur Lösung gekocht, das rohe Acetal mit überschüssigem Eisessig weitere fünf Minuten lang bis zum Sieden erhitzt, Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt, nochmals aufgekocht und filtriert wird. Der sich aus dem Filtrate abscheidende Pentabromaldehyd kristallisiert aus Eisessig in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 168°, die beim vorsichtigen Erhitzen mit der 10- bis 15 fachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zu *1′, 1′, 3, 4, 6-Pentabromtoluchinon*, $C_6Br_3(CHBr)_2O_2$, oxydiert werden. Dieses Chinon kristallisiert aus Eisessig in gelben, bei 160° schmelzenden Prismen. Der fünffach gebromte Aldehyd wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig zu *Tribrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6Br_3(CH_3)(CHO)OH$, reduziert. Dieser Tribromaldehyd kristallisiert aus wenig heißem Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 187 bis 188°, die in verdünnter Natronlauge und den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Beim Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) zu der warmen Lösung des Tribromaldehyds (1 Mol.) in überschüssiger 10 proz. Kalilauge (entsprechend 3 Mol. KOH) entsteht ein *Oxim*, $C_8H_6O_2NBr_3$, welches aus Eisessig in bräunlichen Nadeln vom Schmelzp. 207° kristallisiert. Mit Salpetersäure oxydiert, liefert der Tribromaldehyd das *Tribromtoluchinon*, $C_6Br_3(CH_3)O_2$, vom Schmelzp. 234°. — *Dibrom-m-homo-p-oxybenzaldehyd*, $C_6HBr_2(CH_3)(CHO)(OH)$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf seine Stammsubstanz, den *m-Homo-p-oxybenzaldehyd*, der nach Gattermann und Berchelmann[1]) aus m-Kresol, Blausäure und Salzsäure in Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt wird. Dieser Dibromaldehyd kristallisiert aus Eisessig in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 161 bis 162°, sein *Oxim*, $C_8H_7O_2NBr_2$, scheidet sich aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 197° ab. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird der Dibromaldehyd zu *Dibrom-p-oxy-o-toluylsäure*, $C_6HBr_2(CH_3)(OH)(COOH)$, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 232° oxydiert. Beim Erhitzen des Dibromaldehyds mit Brom im Rohr auf 100° oder bei der Einwirkung von feuchtem Brom bei Zimmertemperatur auf as. o-Xylenol entsteht *Tetrabrom-m-kresol*, $C_6Br_4(CH_3)OH$, lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 193 bis 194°, welche, mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) auf dem Wasserbade digeriert, in das bereits erwähnte *Tribromtoluchinon* vom Schmelzp. 234° übergehen. — Zwei Isomere des *Tribrom-p-*

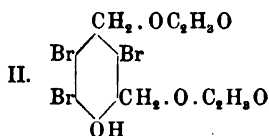
[1]) JB. f. 1898, S. 1905; Ber. **31**, 1765 ff.

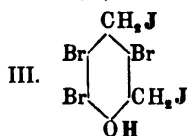
oxyphtalaldehyds, $C_6Br_3(CHO)_2OH$, lassen sich aus dem beim Kochen des *Pentabrom-m-homo-p-oxybenzaldehyds* (Schmelzp. 168°) mit Kalk und Wasser und Fällen des Filtrates mit Salzsäure erhaltenen Reaktionsprodukte durch dessen Behandlung mit Toluol oder Eisessig in der Siedehitze erhalten. Das eine dieser Isomeren schmilzt bei 202° und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und Prismen, das andere bildet, aus Toluol umkristallisiert, sehr kleine, glänzende Prismen vom Schmelzp. 245 bis 247°, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich sind. Beide Verbindungen sind in verdünntem Alkali ohne Veränderung löslich. *Se.*

K. Auwers und W. Hampe. Über das Pentabromid des as. m-Xylenols[1]). — *Tribrom-p-oxy-m-xylylenbromid*[2]) (I)



läßt sich nach Zincke und Tripp[3]) durch zehnstündiges Erhitzen von reinem *Tribrom-m-xylenol* mit der fünffachen Menge Brom im Rohr auf 100° erhalten und durch Umkristallisieren aus Eisessig reinigen (Schmelzp. 172°). Wird dieses Pentabromid eine Stunde lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht, wie bereits von Zincke erwähnt, durch Eintritt der Acetylgruppe für den Hydroxylwasserstoff die *fünffach gebromte Acetylverbindung*, $C_{10}H_7O_2Br_5$, weiße, bei 180° schmelzende Nadeln aus Eisessig, welche bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in die *Acetylverbindung des Tribrom-m-xylenols*, glänzende Prismen vom Schmelzp. 115 bis 116° aus heißer, verdünnter Essigsäure, übergehen. Das bei 172° schmelzende *Diacetat* (II),

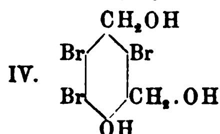




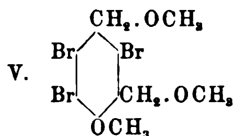
geht beim Einleiten von Jodwasserstoff in seine auf etwa 50° erwärmte eisessigsaure Lösung in *Tribrom-p-oxy-m-xylylenjodid* (III) über. Diese Verbindung bildet rosettenförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 182 bis 183°, sie löst sich leicht in Äther und

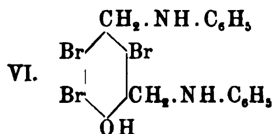
[1]) Ber. 32, 3005—3016. — [2]) Im folgenden der Kürze halber als „Pentabromid" bezeichnet. — [3]) A. a. O.

Aceton und wird bei längerem Stehen mit wässerigem Alkali, in dem sie unlöslich ist, zersetzt. Beim sehr vorsichtigen Verseifen des Diacetats mit der äquimolekularen Menge Ätznatron in 2proz. wässerig-alkoholischer Lösung entsteht ein *Monoacetyltribromoxyxylylenglycol*, $C_6Br_3(OH)(CH_2OH)(CH_2.OC_2H_3O)$, ein kristallinisches, in verdünntem Alkali klar lösliches Pulver vom Schmelzp. 60°; wird anstatt des Ätznatrons kaltes Wasser bei Zimmertemperatur angewendet, so läßt sich ein dem vorigen anscheinend isomeres *Monoacetyltribromoxyxylylenglycol* vom Schmelzp. 230 bis 232° gewinnen. — Die Stammsubstanz dieser Acetylverbindungen, das *Tribrom-p-oxy-m-xylylenglycol* (IV)

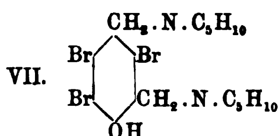


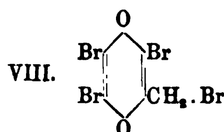
entsteht bei der Einwirkung von heißem oder kaltem wässerigem Aceton auf das Pentabromid und kristallisiert aus kochendem Benzol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 145 bis 146°. Wird der bei 93 bis 94° schmelzende *Dimethyläther* dieses Glycols (1 Mol.) (gewonnen aus dem Pentabromid durch Kochen mit Methylalkohol) mit Natrium (1 At.), überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100 bis 120° erhitzt, so bildet sich der *Trimethyläther des Glycols* (V),





welcher aus Methylalkohol in kleinen, weißen Nädelchen vom Schmelzp. 95 bis 96° kristallisiert und durch Bromwasserstoff in den *Methyläther des Tribrom-p-oxy-m-xylylenbromids*, feine Nädelchen vom Schmelzp. 165 bis 168°, übergeführt wird. Das am Phenolsauerstoff haftende Methyl wird somit nicht abgespalten. — Das *Tribrom-p-oxy-m-xylylendianilid* (VI) bildet sich zunächst in Form seines in kaltem Wasser unlöslichen, bromwasserstoffsauren Salzes, wenn eine Lösung des Pentabromids (1 Mol.) in Benzol mit einer ebensolchen Lösung von *Anilin* (2 Mol.) versetzt wird. Das als weißer Niederschlag ausfallende Salz wird in verdünntem Alkali gelöst und das Dianilid durch Einleiten von Kohlensäure gewonnen. Die Verbindung, ein gelbliches, kristallinisches Pulver, schmilzt bei 118 bis 121°. — Entsprechend dem Dianilid, wird das *Tribrom-p-oxy-m-xylylendipiperidid* (VII),





durch Vermischen der Lösungen von Pentabromid (1 Mol.) und *Piperidin* (4 Mol.) in Benzol als ein weißes, kristallinisches Pulver vom Schmelzp. 115 bis 117° gewonnen. — Bei der Oxydation des Pentabromids mit der 20fachen Menge Salpetersäure (1:2) auf dem Wasserbade entsteht *Bromanil*, bei derselben Behandlung des Diacetats vom Schmelzp. 172° ein *vierfach gebromtes Toluchinon* (VIII), gelbe, glänzende Kristalle vom Schmelzp. 258 bis 259°, welches durch Zinkstaub und Eisessig in das bekannte *Tribromtoluchinon* vom Schmelzp. 238° übergeführt werden kann. Das dem vierfach gebromten Toluchinon entsprechende *Tetrabromhydrotoluchinon*, bräunliche, in Alkalien lösliche Kristallnadeln vom Schmelzp. 226 bis 227°, läßt sich durch einstündiges Kochen des gebromten, in Eisessig gelösten Chinons mit starker, wässeriger Bromwasserstoffsäure erhalten. *Se.*

K. Auwers. Über isomere Tribromderivate des Pseudocumenols[1]). — Die bei der energischen Einwirkung von Brom auf Pseudocumenol neben dem alkaliunlöslichen Tribromderivat vom Schmelzp. 126°, dem Bromhydrat des Dibromanhydro-p-oxypseudocumylalkohols[2]) als Nebenprodukt in sehr geringer Menge entstehende alkalilösliche, gegen 180° schmelzende Substanz, ist nicht, wie anfangs angenommen wurde, ein isomeres Tribrompseudocumenol, sondern es liegt *Tribrom-p-xylenol* vor. Sie läßt sich durch 2 proz. Natriumamalgam in alkalischer Lösung zu *p-Xylenol* (Schmelzp. 74 bis 75°) reduzieren. Dieses p-Xylenol liefert beim dreistündigen Erhitzen mit Phenylcyanat auf 100° im Rohr den *p-Xylenolcarbanilsäureester*, $C_{15}H_{15}NO_2$, welcher aus Benzol in dicken Stäbchen vom Schmelzp. 160 bis 161° kristallisiert. — Der *Pseudocumenolcarbanilsäureester*, $C_{16}H_{17}NO_2$, kristallisiert aus Ligroin in großen, farblosen, derben Prismen (Schmelzp. 110 bis 111°), der *Mesitolcarbanilsäureester*, $C_{16}H_{17}NO_2$, scheidet sich aus Ligroin in langen, feinen, seideartigen Nadeln (Schmelzp. 140 bis 142°) ab. — Das aus p-Xylenol (1 Tl.) und Brom (6 Tle.) direkt erhaltene *Tribrom-p-xylenol* schmilzt bei 178 bis 179°, das, wie oben angegeben, gewonnene Tribrom-p-xylenol zeigt nach oftmaligem Umkristallisieren aus Eisessig denselben Schmelz-

[1]) Ber. 32. 17—26. — [2]) JB. f. 1898, S. 1753; Ann. Chem. **301**, **203—266**.

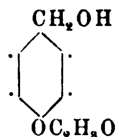
punkt. — Die *Acetylverbindung* des Tribrom-p-xylenols schmilzt nach häufigem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 125 bis 126°[1]), die *Benzoylverbindung* des Tribrom-p-xylenols läßt sich am besten nach dem Verfahren von Einhorn und Hollandt[2]) in Pyridinlösung darstellen und schmilzt dann bei 126 bis 127°. — Dagegen läßt sich ein wirkliches Isomeres des Pseudocumenoltribromids aus dem alkaliunlöslichen Oxydationsprodukte, $C_9H_{10}Br_2O_2$, gewinnen, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Dibrompseudocumenol entsteht[3]). Aus diesem Oxydationsprodukte bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei 103 bis 104° schmelzendes *Diacetat*, $C_{13}H_{14}Br_2O_4$, welches mit der Diacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols [Schmelzp. 105 bis 106°][4]) isomer ist und bei Behandlung mit Bromwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zunächst ein *Tribromacetat*, $C_{11}H_{11}Br_3O_2$, vom Schmelzp. 105 bis 106° (glänzende Nadeln aus Eisessig) liefert, welches durch Bromwasserstoffgas bei höherer Temperatur in das neue *isomere Pseudocumenoltribromid*, $C_9H_9Br_3O$, (Schmelzp. 128°) übergeführt wird. Dieses neue Tribromid scheidet sich aus Eisessig oder Ligroin in feinen Nadeln ab und zeigt sowohl in seinen physikalischen Eigenschaften, wie in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem bereits bekannten Pseudocumenoltribromid. Es ist ebenfalls in Alkali unlöslich und liefert, mit Alkoholen, Basen, wässerigem Aceton u. s. w. behandelt, alkalilösliche Derivate unter Ersatz eines Bromatoms durch Radikale. Die betreffenden Umwandlungen bedürfen jedoch einer längeren Einwirkungsdauer wie bei dem alten Bromid. Das neue Tribromid wird bei Berührung mit Alkali sofort braun gefärbt und in essigsaurer Lösung durch Zinkstaub glatt zu *Dibrompseudocumenol* reduziert. Von seinen Umwandlungsprodukten werden folgende beschrieben: Der *Methyläther*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OCH_3$, beim längeren Kochen des Tribromids mit Methylalkohol entstehend, kristallisiert aus Ligroin in weißen Prismen vom Schmelzp. 106°, das *Monoacetat*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH).CH_2.OC_2H_3O$, durch Behandlung des Tribromids mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung gewonnen, scheidet sich aus Ligroin in diamantglänzenden, ebenfalls bei 106° schmelzenden Kristallen ab, die in kaltem, wässerigem Alkali un-

---

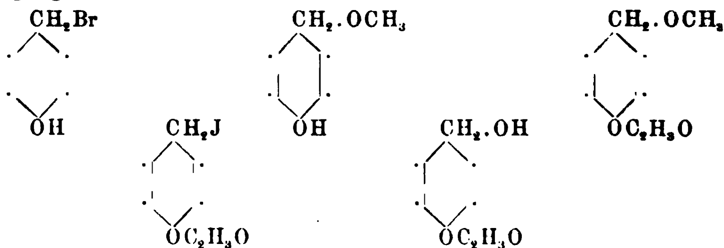
[1]) Auwers und Sheldon hatten früher (JB. f. 1898, S. 1753; Ann. Chem. 301, 282) 122 bis 124° angegeben. — [2]) JB. f. 1898, S. 1683; Ann. Chem. 301, 95. — [3]) JB. f. 1895, S. 1622; Zincke, Ber. 28, 3125; JB. f. 1897, S. 1900; Auwers, Ber. 30, 757. — [4]) JB. f. 1898, S. 1753; Ann. Chem. 301, 274.

zersetzt löslich sind; der *Dibromphenolalkohol*, $C_6(CH_3)_2Br_2(OH)CH_2.OH$, aus wässerigem Aceton und dem Tribromid, schmilzt bei 154 bis 155° und kristallisiert aus Benzol oder Chloroform in glänzenden Nädelchen, welche durch siedendes Essigsäureanhydrid in das Diacetat vom Schmelzp. 103 bis 104°, durch Bromwasserstoffgas in das Tribromid (Schmelzp. 128°) verwandelt werden. — Aus *p-Dioxystilben* (1 Mol.) und Brom (1 Mol.) bei Gegenwart von Eisessig entsteht ein sehr schön kristallisierter, bromhaltiger Körper, der an Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit die bisher untersuchten Oxydbromide noch bedeutend übertrifft. *Se.*

K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde. Zur Kenntnis der Tribromderivate des Pseudocumenols und Mesitols [1]. — Die Acetylverbindungen, welche durch Einwirkung von Natriumacetat auf die in Alkalien unlöslichen Phenolbromide entstehen, sind nach Auwers [2]) diesen Bromiden analog konstituiert, während Zincke für diese Acetate das allgemeine Schema



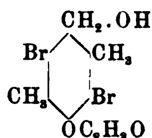
vorschlägt. Um diese Formel zu widerlegen, wurden Verbindungen dieser Konstitution hergestellt und ihre Verschiedenheit von den vorerwähnten Acetylverbindungen nachgewiesen. Die gewünschten Substanzen ließen sich in mehreren Fällen leicht und mit guter Ausbeute auf dem durch folgende Formeln bezeichneten Wege gewinnen:



Die Umwandlung der Jodide in die Alkohole gelingt leicht durch Behandlung derselben mit frisch gefälltem Silberoxyd in wässerig-acetonischer Lösung. Die schließlich erhaltenen Monoacetylverbindungen von Paraphenolalkoholen sind in allen Fällen verschieden

[1]) Ber. 32, 3297—3309. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1746; Ann. Chem. 301, 241 ff.

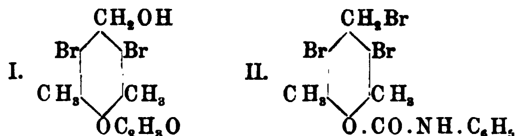
von den isomeren Monoacetaten aus den entsprechenden Phenolbromiden und Natriumacetat. Die beiden Pseudocumenolderivate schmelzen bei 122 und 114°, die beiden Mesitolverbindungen bei 128° und bei 165 bis 166°. — Aus dem Verhalten der Phenolbromide gegen Phenylcyanat (Bildung von Urethanen) könnte gefolgert werden, daß diese Verbindungen echte, nicht desmotrope Ketone sind. Wird die Auwerssche Oxydformel[1]) für die Phenolbromide angenommen, so müßte in der ersten Phase der Reaktion das Phenylcyanat dem Bromid Bromwasserstoff entziehen und sich dann als $Br.CO.NH.C_6H_5$ an das Oxyd anlagern. Die *Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*,



läßt sich auf folgende Weise gewinnen. Der Methyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in seine *Acetylverbindung*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OCH_3).OC_2H_3O$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 114 bis 115°, übergeführt. Der acetylierte Methyläther wird durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in seine eisessigsaure Lösung in die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumyljodids*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2J)OC_2H_3O$, welches aus Eisessig in weißen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 174 bis 175° kristallisiert, umgewandelt. Dieses Jodid wird in Aceton gelöst und mit feuchtem Silberoxyd und etwas Wasser zwei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Aus der vom Jodsilber abfiltrierten Flüssigkeit läßt sich die Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols, weiße Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 122,5° gewinnen. Durch alkoholische Laugen wird dieser Körper zu *Dibrom-p-oxypseudocumylalkohol* (Schmelzp. 166°) verseift, durch kochende Alkohole oder wässeriges Aceton wird er nicht verändert. — Wenn der beim Kochen von *Mesitolbromid* mit Methylalkohol gewonnene *Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OCH_3)OH$, diamantglänzende, dicktafelige, monokline Kristalle vom Schmelzp. 142°, in seine bei 109 bis 110° schmelzende *Acetylverbindung* (kleine Täfelchen), diese weiter in die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesityljodids*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2J)(OC_2H_3O)$, haarfeine, seideglänzende Nadeln

[1]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1746; Ann. Chem. 301, 241 ff.; auch diesen JB., S. 1629.

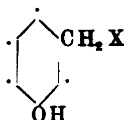
vom Schmelzp. 176 bis 177° übergeführt, und dieses Jodid in wässerig-acetonischer Lösung mit Silberoxyd behandelt wird, so entsteht die *Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylalkohols* (I),



Diese Verbindung kristallisiert aus acetonhaltigem Ligroin in feinen, verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 128°, die durch alkoholisches Kali zu *Dibrom-p-oxymesitylalkohol* (Schmelzp. 186°) verseift werden. — Das *Phenylurethan des Dibrom-p-oxymesitylbromids* (II), entsteht beim achtstündigen Erhitzen von Mesitoltribromid (6 g) mit Phenylcyanat (2 g) und ganz trockenem Benzol im Rohr auf 100°, es wird durch wiederholtes Lösen in heißem Xylol gereinigt und bildet dann ein bei 257° unter Zersetzung schmelzendes, schwach gelb gefärbtes Pulver, das in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich ist. Durch Zinkstaub und Eisessig wird dieses Tribromurethan in das *Phenylurethan des Dibrommesitols*, $C_6(CH_3)_3Br_2O.CO.NH.C_6H_5$, weiße, unscharf bei 213 bis 216° schmelzende, undeutlich kristallinische Flocken, übergeführt. Ein Körper derselben Konstitution läßt sich auch bei zehnstündigem Erhitzen von *Dibrommesitol* (1 Mol.) und Phenylcyanat (1 Mol.) in trockenem Benzol im Rohr auf 100° erhalten. Wenn das Tribromurethan (1 g) in heißem Xylol gelöst und Anilin (0,4 g) hinzugesetzt wird, so entsteht das *Phenylurethan des Dibrom-p-oxymesitylanilins*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.NH.C_6H_5)OCONHC_6H_5$, welches aus Xylol in feinen, kurzen, unscharf bei 190 bis 194° schmelzenden Nädelchen kristallisiert. — *p-Oxydiphenylharnstoff*, $OH.C_6H_4.NH.CO.NH.C_6H_5$, bildet sich bei zweistündigem Erhitzen von p-Amidophenol (2,2 g) mit Phenylcyanat (2,4 g) und trockenem Benzol (10 ccm) im Rohr auf 100°, er kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, flachen, perlgrauen Nädelchen vom Schmelzp. 216 bis 217°. — Zur Gewinnung des *Phenylurethans des Dibrom-p-oxymesitylacetats*, $C_6(CH_3)_2Br_2(CH_2.OC_2H_3O)(O.CO.NH.C_6H_5)$, wird das aus Mesitoltribromid und Natriumacetat erhaltene Acetat (Schmelzp. 165 bis 166°) mit überschüssigem Phenylcyanat bei Gegenwart von Benzol im Rohr auf 100° erhitzt. Der Körper kristallisiert aus Eisessig in feinen, kurzen, unscharf bei 163 bis 164° schmelzenden Nädelchen. Das analog hergestellte *Phenylurethan des Dibrom-p-oxypseudocumyl-*

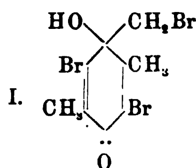
bromids, $C_{16}H_{14}O_2NBr_3$, scheidet sich aus heißem Eisessig als weißes, zwischen 225 und 230° schmelzendes Pulver ab. *Se.*

K. Auwers. Über Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden und die Konstitution des isomeren Pseudocumenolbromids [1]. — In dieser Abhandlung, welche vorwiegend theoretischen Inhalts ist, faßt Auwers die Ergebnisse der drei folgenden Abhandlungen von K. Auwers und A. Ebner, K. Auwers und Th. Maas, K. Auwers und J. Broicher zusammen. Die Mitteilung zerfällt in folgende Abschnitte: Reduktion der Oxykörper und ihrer Acetylverbindungen; Verhalten der Oxykörper gegen Essigsäureanhydrid; Konstitution des isomeren Pseudocumenoltribromids; Verhalten der Oxykörper aus Phenolbromiden gegen alkoholisches Kali. Der Inhalt dieser umfangreichen Abhandlung läßt sich in kurzem Auszuge nur schwer zusammenfassen; es sei daher auf die Originalarbeit verwiesen und nur hervorgehoben, daß das *isomere Pseudocumenoltribromid* [Schmelzp. 128°] [2] und seine Abkömmlinge zweifellos der Metareihe angehören. Diesen Verbindungen kommt also folgender Typus zu:



dessen Richtigkeit von Auwers durch eingehende Untersuchungen bewiesen worden ist. *Se.*

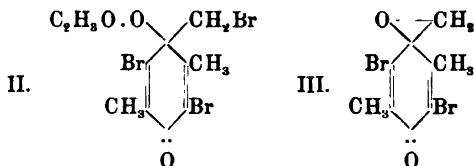
K. Auwers und A. Ebner. Über das Oxydationsprodukt des Pseudocumenoltribromids [3]. — *Der Oxykörper aus Pseudocumenoltribromid* (I),



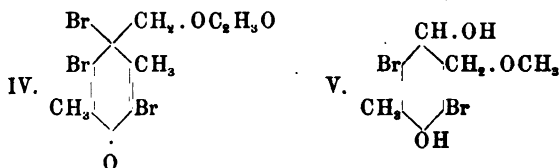
bildet sich beim kurzen Kochen des Tribromids vom Schmelzp. 126° (10 g) mit einer Mischung von konzentrierter Salpetersäure (10 ccm) und Eisessig (5 ccm). Das Reaktionsprodukt erstarrt auf Zusatz von Wasser zu einer gelben bis gelbroten Masse, welche durch Umkristallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt wird. Der Oxykörper kristallisiert in dicken Prismen vom Schmelzp. 158°, er ist in wässerigem Alkali unlöslich und wird von Methylalkohol

[1] Ber. 32, 3440—3453. — [2] Dieser JB., S. 1641 u. 1648. — [3] Ber. 32, 3454—3465.

beim Erhitzen auf 170° nicht angegriffen, durch Zinkstaub und Eisessig aber zu *Dibrompseudocumenol* (Schmelzp. 147 bis 148°) reduziert. Durch siebenstündiges Erhitzen des Oxykörpers mit Essigsäureanhydrid entsteht nicht die erwartete Monoacetylverbindung, sondern das *Diacetat des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*[1], feine, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 106° aus verdünntem Methylalkohol. Die *Acetylverbindung des Oxykörpers* (II)



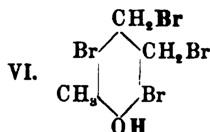
läßt sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid (20 ccm) auf den Oxykörper (3 g) bis zur Lösung bei Wasserbadtemperatur erhalten, sie scheidet sich aus Methylalkohol in derben, weißen Kristallen vom Schmelzp. 118 bis 119° ab und liefert, mit Zinkstaub und Eisessig behandelt, ebenfalls *Dibrompseudocumenol.* Das *Oxyd* (III) bildet sich bei vorsichtigem Zusatz von Natronlauge zu der methylalkoholischen, mit Wasser verdünnten Lösung des Oxykörpers, es wird durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt und kristallisiert aus Essigsäure in feinen, weißen, langen Nadeln vom Schmelzp. 109 bis 110,5°, die in wässerigem Alkali unlöslich sind und durch Anlagerung von frisch destilliertem Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur in die *isomere Acetylverbindung* (IV)

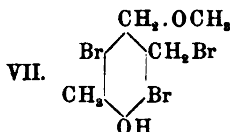


übergehen, welche aus Methylalkohol oder Ligroin in feinen, bei 103° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Diese isomere Acetylverbindung wird durch Zinkstaub und Eisessig nicht reduziert, sondern in eine *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{14}O_5Br_2$, feine, weiße, bei 95° schmelzende Blättchen aus Methylalkohol, übergeführt. Läßt man auf den in Methylalkohol gelösten Oxykörper eine methylalkoholische Lösung von Ätznatron im Überschusse einwirken, verdünnt mit Wasser und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so entsteht der *Monomethyläther des Dibrom-p-oxypseudo-*

[1]) JB. f. 1898, S. 1753; Ann. Chem. **301**, 274.

cumenylen-o-glycols (V), welcher aus Benzol in feinen, warzenförmig angeordneten, in Alkali löslichen Nädelchen vom Schmelzp. 149° kristallisiert und von konzentrierter Schwefelsäure, wie in der Regel alle Phenolalkohole, mit dunkelroter Farbe aufgenommen wird. Der analog hergestellte *Monoäthyläther des Dibrom-p-oxy-pseudocumylen-o-glycols*, $C_{11}H_{14}O_3Br_2$, schmilzt bei 113 bis 114°. Das *Diacetat des Methyläthers*, $C_{14}H_{16}O_5Br_2$, derbe Prismen vom Schmelzp. 107 bis 108°, das *Diacetat des Äthyläthers*, $C_{15}H_{18}O_5Br_2$, Nadeln vom Schmelzp. 84 bis 85°, und das *Monoacetat des Methyläthers*, $C_{12}H_{14}O_4Br_2$, feine, weiße, bei 110 bis 111° schmelzende Blättchen, wurden ebenfalls hergestellt. — Leitet man in die essigsaure Lösung des Methyläthers (Schmelzp. 149°) bei Wasserbadtemperatur eine halbe Stunde lang Bromwasserstoffgas ein, so scheidet sich beim Erkalten *Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-bromid* (VI),

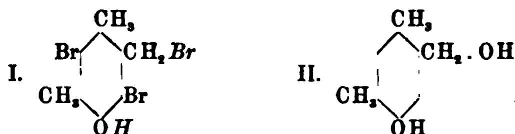
VI. 

VII. 

ab, welches aus Eisessig in derben, kurzen Nadeln vom Schmelzp. 151 bis 152° kristallisiert und in wässerigem Alkali unlöslich ist. Die *Acetylverbindung dieses Tetrabromids*, $C_{11}H_{10}O_2Br_4$, entsteht beim zweistündigen Kochen des Tetrabromids mit Essigsäureanhydrid, sie kristallisiert aus Ligroin in glänzenden, ziemlich feinen Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133°. Wird das Tetrabromid kurz mit Methylalkohol gekocht oder die methylalkoholische Lösung desselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so bildet sich der *Methyläther des Dibrom-p-oxy-pseudocumylen-o-bromhydrins* (VII), welcher aus Methylalkohol in kurzen, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln kristallisiert und durch Zinkstaub und Eisessig zu *Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläther* (Schmelzp. 92°) (auch aus Pseudocumenoltribromid vom Schmelzp. 126° und Methylalkohol darstellbar), reduziert wird. Der *Dimethyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylen-o-glycols*, $C_6Br_2(CH_2.OCH_3)_2(CH_3)OH$, entsteht beim Erhitzen des Tetrabromids mit Methylalkohol im Rohr auf 130 bis 140°, er kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 79 bis 80°. — Zur Gewinnung des *Methyläthers des Dibrom-m-oxy-pseudocumylen-o-chlorhydrins*, $C_6Br_2(CH_2.OCH_3)(CH_2Cl)(CH_3)OH$, wird trockener Chlorwasserstoff etwa eine halbe Stunde lang in die Lösung des bei 149° schmelzenden Methyläthers (Schmelzp. 149°) in siedendem Eisessig geleitet. Das Chlorderivat kristalli-

siert aus Ligroin oder Eisessig in feinen, weißen, glänzenden, etwas unscharf bei 93 bis 95,5° schmelzenden Nadeln, welche durch Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung zu dem *Methyläther des Dibrom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6Br_2(CH_2 . OCH_3)(CH_3)_2OH$, vom Schmelzp. 106° reduziert werden. Dieses Reduktionsprodukt liefert bei der Behandlung mit Bromwasserstoff das neue, bei 128° schmelzende *Pseudocumenoltribromid*. *Se.*

K. Auwers und Th. Maas. Über das Dibrom-m-oxypseudocumylbromid [1]. — Das isomere *Pseudocumenoltribromid* vom Schmelzp. 128° [2]) hat die Konstitution eines *Dibrom-m-oxypseudocumylbromids* (I).



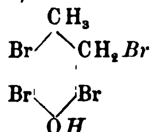
Die Darstellung dieses Körpers aus dem bei 103 bis 104° schmelzenden *Diacetate*, der *Diacetylverbindung des Dibrom-m-oxypseudocumylalkohols*, ist bereits früher [2]) beschrieben worden, ebenso einige seiner Umwandlungsprodukte. Die Reduktion des Diacetats (Schmelzp. 103 bis 104°) mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung führt zu der *Diacetylverbindung des m-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6HBr(CH_2 . OC_2H_3O)(CH_3)_2(OC_2H_3O)$, schöne, farblose Prismen vom Schmelzp. 65°, die Reduktion des Diacetats mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu der *Monoacetylverbindung des m-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6HBr(CH_2 . OC_2H_3O)(CH_3)_2OH$, feine Nädelchen vom Schmelzp. 104°. Beide Acetylverbindungen werden beim gelinden Digerieren mit alkoholischem Natron zu *m-Brom-m-oxypseudocumylalkohol*, $C_6HBr(CH_2OH)(CH_3)_2OH$, verseift. Dieser kristallisiert aus Benzol oder verdünntem Methylalkohol in glänzenden, weißen Blättchen vom Schmelzp. 164° und kann leicht in die beiden Acetylverbindungen zurückverwandelt werden. Die bromfreie Stammsubstanz dieser Verbindungen, der *m-Oxypseudocumylalkohol* (II) wird aus dem früher [2]) erwähnten Dibromphenolalkohol vom Schmelzp. 154 bis 155° (*Dibrom-m-oxypseudocumylalkohol*) durch zehntägige Behandlung mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung gewonnen, er kristallisiert aus Benzol oder heißem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 153° und wird durch direktes Zusammenbringen mit Brom in das *Pseudocumenoltribromid* (Schmelzp. 128°), durch

---

[1]) Ber. 32, 3466—3475. — [2]) Dieser JB., S. 1641 u. 1645; Ber. 32, 17.

vorsichtige Behandlung mit Brom in essigsaurer Lösung aber in *o-Brom-m-oxypseudocumylbromid*, $C_6HBr(CH_2Br)(CH_3)_2OH$, übergeführt. Letzteres Bromid kristallisiert aus Ligroin in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 116°, es liefert bei etwa zweistündigem Kochen mit Natriumacetat in essigsaurer Lösung die *Monacetylverbindung des o-Brom-m-oxypseudocumylalkohols*, $C_6HBr(CH_2.OC_2H_3O)(CH_3)_2OH$, weiße Prismen vom Schmelzp. 103°, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die entsprechende, bei 57° schmelzende *Diacetylverbindung*, $C_{13}H_{15}O_4Br$, aus welcher sich durch Verseifung der *o-Brom-m-oxypseudocumylalkohol* gewinnen läßt. *Se.*

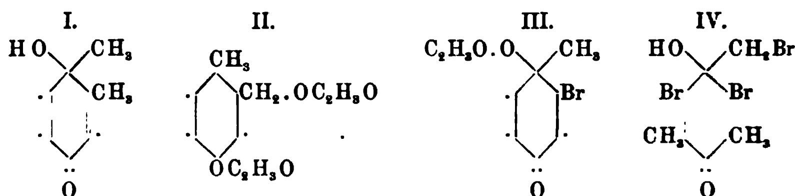
K. Auwers und J. Broicher. Zur Kenntnis der Oxydationsprodukte von Phenolen und Phenolbromiden[1]. — Die Abhandlung enthält Versuche, welche vorgenommen wurden, um zu prüfen, ob sich Oxykörper aus anderen bromierten Phenolen ebenso verhalten, wie die Oxykörper aus dem Dibrom- und Tribrompseudocumenol. Wegen Einzelheiten der Arbeit, insbesondere auch wegen der aufgestellten Konstitutionsformeln, sei auf das Original verwiesen. Hervorzuheben ist folgendes: Der *Oxykörper des Dibrommesitols*[2] liefert auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf höhere Temperatur nur eine *Monoacetylverbindung*, $C_{11}H_{12}O_3Br_2$, welche aus Methylalkohol in sehr schönen Rhomboëdern vom Schmelzp. 94 bis 95° kristallisiert. Auch der *Oxykörper des Tribrom-as.-m-xylenols* lieferte, auf dieselbe Weise behandelt, nur das schon von Tripp[3] gewonnene *Monoacetat* vom Schmelzp. 129°. Dagegen läßt sich aus dem *Oxydationsprodukt des Tribrom-as.-o-xylenols* sowohl ein *Monoacetat*, $C_{10}H_9O_3Br_3$, derbe, glänzende Prismen vom Schmelzp. 116 bis 117°, als auch ein *Diacetat*, $C_{12}H_{11}O_4Br_3$, kleine Nadeln und Prismen vom Schmelzp. 101 bis 102° darstellen. Wird in die heiße essigsaure Lösung dieses Diacetats drei bis vier Stunden lang bei Wasserbadtemperatur Bromwasserstoff geleitet, so entsteht ein *Xylenoltetrabromid*, das *Tribrom-m-oxy-o-xylylbromid*,



welches aus Ligroin in schönen derben Prismen vom Schmelzp. 138 bis 139° kristallisiert. Von Alkalien wird die Verbindung klar

[1] Ber. 32, 3475—3486. — [2] Ann. Chem. 302, 167 (Auwers u. Rapp); JB. f. 1898, S. 1756. — [3] Inaug.-Diss. Marburg 1897, S. 31.

gelöst und schon nach wenigen Stunden zersetzt, durch Aufkochen mit Zinkstaub und Eisessig wird sie zu *Tribrom-as.-o-xylenol* reduziert, beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 110 bis 120° in das *Pentabromid des as.-o-Xylenols*[1]) vom Schmelzp. 149° übergeführt. Aus diesem Pentabromid kann das Xylenoltetrabromid durch eine große Reihe aufeinander folgender Reaktionen synthetisch dargestellt werden. Ferner läßt sich das Tetrabromid durch Behandlung mit feuchtem Brom in ein *Pentabrom-m-kresol*, das *Tetrabrom-m-oxybenzylbromid*, $C_6Br_4(CH_2Br)OH$, seideglänzende, in Natronlauge klar lösliche Nadeln vom Schmelzp. 136 bis 137° überführen. — Oxykörper von der Formel I werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in Derivate von Metaphenolalkoholen (II) übergeführt, während Oxykörper ohne Methyl in Metastellung zur Ketongruppe bei derselben Reaktion nur einfache Monoacetylverbindungen (III) liefern.



Der *Oxykörper des Mesitoltribromids* (IV) entsteht in schlechter Ausbeute beim kurzen Kochen des Mesitoltribromids (5 g) mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (20 ccm), er kristallisiert aus Eisessig in schönen Prismen vom Schmelzp. 145 bis 146°, die in kaltem wässerigem Alkali unlöslich sind. Durch vorsichtige Einwirkung von Alkali auf die Lösung des Oxykörpers in Methylalkohol entsteht ein *Oxyd*, $C_9H_8O_2Br_2$, derbe, bei 118 bis 119° schmelzende Nadeln, welche, mit Acetylbromid behandelt, in die *Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_6Br_2(CH_3)_2(CH_2Br)(OC_2H_3O)$[2]), vom Schmelzp. 150°, übergehen. — Das *Pentabromid des as.-o-Xylenols* läßt sich durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure sehr leicht in den zugehörigen *Oxykörper*, $C_8H_5O_2Br_5$, schöne, glänzende, monokline Prismen vom Schmelzp. 188 bis 190°, überführen, welcher, mit Essigsäureanhydrid gekocht, die *Diacetylverbindung des Tribrom-p-oxy-o-xylylenbromhydrins* (Schmelzp. 114 bis 116°), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid

[1]) Dieser JB., S. 1633; Ber. 32, 3016. — [2]) Ann. Chem. 302, 87; JB. f. 1898, S. 1755.

und Natriumacetat dagegen die *Triacetylverbindung*, $C_6Br_3(CH_2.OC_2H_3O)_2(OC_2H_3O)$ (Schmelzp. 133 bis 134°), liefert. *Se.*

August Klages. Über das Dihydroanethol [1]). — Das von Landolph [2]) durch Einleiten von Borfluorid in siedendes *Anethol (Methyläther des p-Propenylphenols)*, $C_6H_4(OCH_3)(CH{=}CH{-}CH_3)$, erhaltene *Dihydroanethol*, $C_{10}H_{14}O$, ist mit dem *Methyläther des p-Propylphenols*, $C_6H_4(OCH_3)(CH_2.CH_2.CH_3)$, nicht identisch. Letztere Verbindung entsteht in guter Ausbeute bei der Reduktion von Anethol (50 g) mit Natrium (50 g) und absolutem Alkohol (500 g) als ein dünnflüssiges, leicht flüchtiges Öl von anisartigem Geruch, dem korrigierten Siedep. 215 bis 216° bei 270 mm Druck und dem spez. Gew. 0,956 (0°/4°), 0,946 (16,3°/4°). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rotem Phosphor auf 180° geht dieses Öl in *p-Normalpropylphenol*, bei mehrstündigem Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in die *Sulfosäure* des p-Propylphenolmethyläthers, $C_{10}H_{14}SO_4 + H_2O$, über. Diese Sulfosäure kristallisiert aus Benzol oder Toluol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 96°, aus konzentrierter Schwefelsäure in derben, wasserfreien Nadeln vom Schmelzp. 120 bis 122°. Das *Baryumsalz* der Sulfosäure, $(C_{10}H_{13}O.SO_3)_2Ba$, kristallisiert aus heißem Wasser in warzenförmigen Gebilden, ihr *Chlorid*, $C_{10}H_{13}O.SO_2.Cl$, ist ein schwach riechendes Öl, ihr *Amid*, $C_{10}H_{13}O.SO_2.NH_2$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzp. 133° ab. Das dem Anethol isomere *Esdragol*, $C_6H_4(OCH_3)(CH_2{-}CH{=}CH_2)$, nimmt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol keinen Wasserstoff auf, im Gegensatz zum *Asaron*, welches, auf gleiche Weise behandelt, zwei Wasserstoffatome aufnimmt unter Bildung des *Propyloxyhydrochinontrimethyläthers*, $C_6H_2(OCH_3)_3(CH_2.CH_2.CH_3)$, eines ziemlich dünnflüssigen Öles, das unter 38 mm Druck bei 159 bis 160°, unter gewöhnlichem Druck bei 258 bis 260° siedet und beim Abkühlen mit Kohlensäure und Äther zu einer festen Kristallmasse vom spez. Gew. 1,038 (16°/4°) erstarrt. Von den beiden Gruppen $CH{=}CH{-}CH_3$ und $CH_2{-}CH{=}CH_2$ ist also, wie bereits von Ciamician und Silber festgestellt wurde, nur die erstere im stande, Wasserstoff aufzunehmen. *Se.*

James H. Stebbins. Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol [3]). — Wird Thymol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, so bildet sich der Hauptmenge nach *Thymol-p-sulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)OH.SO_3H$ [4]), in sehr geringer

[1]) Ber. 32, 1436—1441. — [2]) JB. f. 1880, S. 665 (Anetholdihydrür). — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21. 276—281. — [4]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 44; JB. f. 1869, S. 468 f.

Menge auch *Thymoldisulfosäure*, $C_6H(CH_3)(C_3H_7)OH(SO_3H)_2$ [1]). Beide Säuren wurden durch ihre Baryumsalze charakterisiert. *Se.*

P. Jannasch und A. Rathjen. Über die Einwirkung von Äther und Aluminiumbromid auf aromatische Verbindungen. [II. Mitteilung] [2]). — *Diäthylphenol*, $C_6H_3(C_2H_5)_2OH$, entsteht beim Erhitzen einer unter Kühlung hergestellten Mischung von Phenol (300 g), Äthyläther (300 g) und Aluminiumbromid (1200 g) im offenen Gefäße bis zum Beginn der lebhaften Reaktion. Es kristallisiert aus Petroleumäther in langen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 77° und dem Siedep. 239°, riecht charakteristisch nach Phenol, löst sich sehr wenig in Wasser, sehr leicht dagegen in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Beim Bromieren in Gegenwart von Eisessig liefert es *Tribromdiäthylphenol*, $C_6Br_3(C_2H_5)_2.OH$, welches aus Eisessig in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 128° kristallisiert. Wird Diäthylphenol (1 g) in Eisessig (15 ccm) gelöst, unter Eiskühlung 6 bis 8 ccm rauchende Salpetersäure und nach einstündigem Stehenlassen konzentrierte Salpetersäure bis zur Trübung zugesetzt, so scheidet sich nach einem bis drei Tagen *Trinitrodiäthylphenol*, $C_6(NO_2)_3(C_2H_5)_2OH$, in großen rhombischen Kristallen vom Schmelzp. 91° aus. Diese lösen sich in Wasser mit gelber Farbe, sowie in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Zur Gewinnung von *Tetraäthylphenol*, $C_6H(C_2H_5)_4OH$, werden auf 1 Mol. Phenol 2 Mol. Äther und 4 Mol. Aluminiumchlorid angewandt. Aus den zwischen 260 und 280° siedenden Anteilen des Einwirkungsproduktes scheidet sich bei Behandlung mit verdünnter Natronlauge das Tetraäthylphenol in langen, breiten Nadeln vom Schmelzp. 45° ab. Die Verbindung ist, außer in Wasser, in allen üblichen Lösungsmitteln löslich, kann aber aus denselben nicht umkristallisiert werden, da sie sich stets als Öl abscheidet. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ihre alkoholische Lösung kristallisiert sie in langen Nadeln. — *Diäthyloxybenzaldehyd*, $C_6H_2(C_2H_5)_2(CHO)(OH)$, aus Diäthylphenol mittels der Gattermannschen Blausäure-Aldehydsynthese [3]) erhältlich, siedet unter 16 mm Druck unzersetzt bei 192 bis 196° und kristallisiert aus kochendem Ligroin in feinen Nadeln vom Schmelzp. 107°. Die beschriebene neue Äthylierungsmethode ist ausgedehnter Anwendung fähig, die nach ihr hergestellten Verbindungen werden in sehr guten Ausbeuten erhalten. *Se.*

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1869, S. 44; JB. f. 1869, S. 468 f. — [2]) Ber. 32, 2391—2394, vergl. P. Jannasch und A. Bartels, JB. f. 1898, S. 1570; Ber. 31, 1716. — [3]) JB. f. 1898, S. 1905; Ber. 31, 1766.

G. Boeris. Kristallographische Untersuchungen einiger Anetholderivate [1]). — Der Verfasser teilt die kristallographischen Untersuchungen der folgenden, früher von ihm [2]) dargestellten und beschriebenen Anetholderivate mit: *Diisonitrosoanetholperoxyd*, monokline Kristalle aus Chloroform und Alkohol vom Schmelzp. 97°; *Nitrodiisonitrosoanetholperoxyd*, monokline Kristalle aus Essigäther oder Aceton vom Schmelzp. 88 bis 89°; *Bromdiisonitrosoanetholperoxyd*, monokline Kristalle aus Aceton vom Schmelzp. 109 bis 110°; *α-Biisonitrosoanethol*, monokline Kristalle aus Essigäther oder aus verdünntem Alkohol vom Schmelzp. 125°; *Diacetyl-α-Diisonitrosoanethol*, monokline Kristalle aus Essigäther vom Schmelzp. 89°; *β-Diisonitrosoanethol*, monokline Kristalle aus Aceton vom Schmelzp. 206°; *Diisonitrosoanetholanhydrid*, monokline Kristalle aus Benzol vom Schmelzp. 63°; *Nitrodiisonitrosoanetholanhydrid*, monokline Kristalle aus Essigäther vom Schmelzp. 98 bis 99°; *Bromdiisonitrosoanetholanhydrid*, monokline Nadeln aus Essigäther, Benzol und Chloroform vom Schmelzp. 73 bis 74°; *H-Diisonitrosobromanethol*, monokline Kristalle aus Alkohol-Benzolmischung vom Schmelzp. 143 bis 144°. *Gthr.*

W. Salomon. Die Kristallform des Essigesters des o-Oxytriphenylmethans [3]). — Die Arbeit enthält kristallographische Messungen des von O. Schmidt (Heidelberg) aus o-Oxytriphenylmethan und Essigsäureanhydrid gewonnenen Esters, der aus Alkohol in monoklin-holoëdrischen Kristallen vom Schmelzp. 81 bis 82° erhalten wird. *Gthr.*

Thiophenole. — Ed. Bourgeois. Über die Bereitung einiger aromatischer Thiole [4]). — Zwei Methoden sind hauptsächlich für die Darstellung der Thiole geeignet. Reduktion der betreffenden Chlorsulfonsäureanhydride und alkalische Verseifung der cyklischen Äther der Xanthogensäure. Verfasser gibt der ersten Methode den Vorzug. — I. Methode. Man läßt $^1/_2$ Mol. PCl_5 auf das Alkalisulfonat einwirken. Zur Reduktion bereitet man die entsprechenden Zinksulfonite, reduziert diese mit Zink und Salzsäure zunächst bei niederer, dann bei höherer Temperatur. *Thiophenol*, $C_6H_5.SH$, Siedep. 169,5°, erhalten durch Reduktion des *Phenylchlorsulfonsäureanhydrids*, farblose Prismen, Schmelzp. 14,5°, Siedep. 177° (100 mm). *Methyl-1-phenthiol-4 (p-Thiokresol)*, $C_6H_4.CH_3.SH$,

[1]) Rivista di Mineralogia etc. 17, 36—51; Ref. Chem. Centr. 70, II, 415—416. — [2]) Gazz. chim. ital. 23, II, 165; JB. f. 1893, S. 1194. — [3]) N. Jahrb. Mineral. 1898, II, 230—231; Ref. Chem. Centr. 70, I, 172. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 426—450.

glänzende Platten, Schmelzp. 43°, Siedep. 195°; erhalten durch Reduktion des *Kresyl-p-chlorsulfonsäureanhydrids*, rhombische Kristalle vom Schmelzp. 69°, Siedep. 151,6° (bei 20 mm). — *Naphtenthiole 1 und 2 (α- und β-Thionaphtole).* Die α-Verbindung ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 161° (bei 20 mm), erhalten aus *Naphtol-α-sulfochlorid*, $C_{10}H_7 . SO_2Cl$, Schmelzp. 68°, Siedep. 209° (bei 20 mm). Die β-Verbindung schmilzt bei 81°, siedet bei 288° (unter Zersetzung). *Naphtol-β-sulfochlorid*, schmilzt bei 76,4° und siedet bei 212,7° (20 mm). *Phendithiol-1,3 (Thioresorcin)*, *Benzoldichlorsulfonsäureanhydrid-1,3*, Prismen vom Schmelzp. 63°, Siedep. 210,7° (20 mm). *Thioresorcin (Phendithiol-1,3)*, bildet glänzende Platten vom Schmelzp. 27°, Siedep. 132° (20 mm). — II. Methode. Durch Einwirkung von Diazotoluolchlorid auf xanthogensaures Kalium werden die Kresylxanthogensäureester und durch deren Verseifung die betreffenden Thiole in Form ihrer Kaliumverbindungen erhalten, aus denen durch verdünnte Schwefelsäure die Thiole selbst leicht isoliert werden. *Methyl-1-phenthiol-2*, Schmelzp. 15°, Siedep. 194,3°. *Methyl-1-phenthiol-3*, Siedep. 195,4°. *L. H.*

Julius Berend Cohen und Frederick William Skirrow. Das Aluminiumquecksilberpaar. I. Teil. Einwirkung von Chlorschwefel auf einige Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart des Paares[1]). — Läßt man Chlorschwefel in Kohlenwasserstoffe eintropfen, in welchen sich kleine Mengen des frisch bereiteten Aluminiumquecksilberpaares befinden, so finden heftige Reaktionen statt, die durch einen großen Überschuß des Kohlenwasserstoffs gemäßigt werden müssen. Aus Benzol bildet sich *Diphenylendisulfid.* Die Oxydation zu *Diphenylendisulfon* geschieht durch Erwärmen mit Salpetersäure. Aus Toluol entsteht *Ditoluylendisulfid*, Siedep. 230 bis 235° bei 60 mm. Mit rauchender Salpetersäure entsteht *Ditoluylendisulfon.* — Aus m-Xylol erhält man *Thioxylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2SH$, Siedep. 92 bis 100° bei 60 mm. Aus Cumol entsteht ein Sulfhydrat, anscheinend *Pseudocumolsulfhydrat.* Farblose Platten vom Schmelzp. 87 bis 90°. Dasselbe Produkt entsteht aus Pseudocumol, dabei entsteht aber auch *Pseudocumylsulfid*, farblose Nadeln, Schmelzp. 110 bis 111°. *L. H.*

Julius Troeger und Viktor Hornung. Über die Einwirkung von Einfach- und Zweifach-Chlorschwefel auf sulfinsaure und thiosulfonsaure Salze, sowie auf Mercaptane[2]). — Aus sulfinsauren und thiosulfonsauren Salzen wurden durch Einfach- und Zweifach-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 887—893. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 113—140.

Chlorschwefel alle Verbindungen, mit Ausnahme der Tetrathionverbindungen, der o-Toluol- und der α- und β-Naphtalinreihe von der Tri- bis zur Hexathionreihe gewonnen, ebenso unter Verwendung von Mercaptanen Tri- und Tetrasulfide nach den Gleichungen:

1. $2R.SO_2Na + SCl_2 \longrightarrow S(SO_2R)_2$,
2. $2RSO_2.SNa + SCl_2 \longrightarrow S(SSO_2R)_2$,
3. $2R.SO_2Na + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SO_2R)_2$,
4. $2RSO_2SNa + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SSO_2R)_2$,
5. $2RSH + SCl_2 \longrightarrow S(SR)_2$,
6. $2RSH + S_2Cl_2 \longrightarrow S_2(SR)_2$.

Die Darstellung erfolgt in der Kälte, die der Thionverbindungen in Tetrachlorkohlenstofflösung, die der Polysulfide in Schwefelkohlenstoff. I. *Tetrathionverbindungen.* *Sulfobenzoldisulfid*, $C_{12}H_{10}S_4O_4$, Schmelzp. 76 bis 77°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht die *Pentathionverbindung*, Schmelzp. 103°. *p-Sulfotoluoldisulfid*, $C_{14}H_{14}S_4O_4$, weißes Pulver, Schmelzp. 98 bis 100°. *o-Sulfotoluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_5O_4$, Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°. *α-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4$, Schmelzp. 167 bis 168°. *β-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4$, Schmelzp. 130 bis 132°. II. *Trithionverbindungen.* *Sulfobenzolsulfid*, $C_{12}H_{10}S_3O_4$, Nadeln vom Schmelzp. 133°. *p-Sulfotoluolsulfid*, $C_{14}H_{14}S_3O_4$, Nadeln vom Schmelzp. 136°. *o-Sulfotoluolsulfid*, weiße Prismen vom Schmelzp. 138 bis 139°. *α-Sulfonaphtylsulfid*, $C_{20}H_{14}S_3O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 179 bis 180°. *β-Sulfonaphtylsulfid*, $C_{20}H_{14}S_3O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 153°. — Die *Hexathionverbindungen* aus thiosulfosauren Salzen und S_2Cl_2 sind beständige, kristallinische Verbindungen. *Sulfobenzoltetrasulfid*, $C_{12}H_{10}S_6O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 84 bis 85°. *p-Sulfotoluoltetrasulfid*, $C_{14}H_{14}S_6O_4$, Nadeln vom Schmelzp. 108°. *o-Sulfotoluoltetrasulfid*, Öl. *α-Sulfonaphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_6O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 148°. *β-Sulfonaphtyltetrasulfid*, Schmelzp. 90 bis 94°. — *Pentathionverbindungen* entstehen glatt aus Thiosulfonaten und SCl_2. *Sulfobenzoltrisulfid*, $C_{12}H_{10}S_5O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 103°. *p-Sulfotoluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_5O_4$, Kristalle vom Schmelzp. 180°. *o-Sulfotoluoltrisulfid*, *α-Sulfonaphtyltrisulfid*, *β-Sulfonaphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_5O_4$. *Tri-* und *Tetrasulfide* entstehen glatt aus Mercaptanen und SCl_2, resp. S_2Cl_2 in Schwefelkohlenstofflösung. *Benzoltrisulfid*, $C_{12}H_{10}S_3$, ist ein gelbes Öl. *p-Toluoltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_3$, weiße Kristalle vom Schmelzp. 76 bis 77°. *o-Tolyltrisulfid*, $C_{14}H_{14}S_3$, ist ein gelbes Öl. *α-Naphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S$, Kristalle vom Schmelzp. 102°. *α-Naphtyltrisulfid*, $C_{20}H_{14}S_3$, Kristalle vom Schmelzp. 74 bis 75°. *β-Naphtyltetrasulfid*, $C_{20}H_{14}S_4$,

Kristalle vom Schmelzp. 100 bis 101°. *β-Naphtyltrisulfid*, amorphes Pulver, Schmelzp. 108 bis 109°. *Amyltetrasulfid*, $C_{10}H_{22}S_4$, lichtgelbes Öl. *Amyltrisulfid*, $C_{10}H_{22}S_3$, goldgelbes, unangenehm riechendes Öl. *L. H.*

Amidophenole.

Frédéric Reverdin und Franz Düring. Über einige Chlor-, Brom- und Nitrophenetidine und einige daraus hergestellte Azofarbstoffe[1]). — Die Einführung von Chlor oder Brom in ein diazotierbares Amin übt einen Einfluß auf die Natur der aus diesem herstellbaren Azofarbstoffe aus. Aus diesem Grunde wurden die nachstehend beschriebenen Chlor- und Bromphenetidine dargestellt und der Einfluß untersucht, den das in o-, m- oder p-Stellung zur Amidogruppe befindliche Chlor- oder Bromatom auf die Nuance und die sonstigen Eigenschaften der Azofarbstoffabkömmlinge auszuüben vermag. Das *p-Chlor-o-amidophenetol*, $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2)Cl(1,2,4)$, vom Schmelzp. 42°, läßt sich aus p-Phenetidin durch Diazotieren, Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach der Sandmeyerschen Methode, Nitrieren des entstehenden *p-Chlorphenetols* zu *o-Nitro-p-chlorphenetol* und Reduktion desselben durch Zinnchlorür und Salzsäure erhalten. — Zur Gewinnung des *Dichlor-p-amidophenetols*, $C_6H_2(OC_2H_5)(NH_2)Cl_2(1,4,?,?)$, wird p-Phenacetin durch Natriumchlorat und Salzsäure zunächst in Dichlorphenacetin (Schmelzp. 162°) übergeführt und dieses durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure verseift. Die freie Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Prismen vom Schmelzp. 63,5 bis 64,5°. — Das *o-Chlor-p-amidophenetol*, $C_6H_3(OC_2H_5)(Cl).NH_2(1,2,4)$, bildet sich aus o-Phenetidin in analoger Weise, wie sein vorerwähntes Isomeres aus p-Phenetidin. Die freie Base kristallisiert aus verdünntem Alkohol in rein weißen, bei 66° schmelzenden Nädelchen, sie kann auch aus p-Phenacetin durch Chlorieren und Verseifen des entstehenden Chlorphenacetins mit kochender Salzsäure erhalten werden. — Zur Darstellung von *p-Chlor-m-amidophenetol*, $C_6H_3(OC_2H_5)(NH_2)Cl(1,3,4)$, wurde m-Nitro-p-amidophenetol (Schmelzp. 113°) nach der Sandmeyerschen Methode in *p-Chlor-m-nitrophenetol* übergeführt und letzteres mit Zinn und Salzsäure reduziert. Die freie Base wird auch bei —12° noch nicht fest. — *2-Chlor-5-amidophenetol*, $C_6H_3.(OC_2H_5).Cl.NH_2(1,2,5)$, entsteht,

[1]) Ber. 32, 152—167; Arch. ph. nat. [4] 7, 201—224; Bull. soc. chim. [3] 21, 333—336.

wenn 2-Amido-5-nitrophenetol diazotiert, die Diazogruppe durch Chlor ersetzt und das erhaltene *2-Chlor-5-nitrophenetol*, schwach gelbe, gegen 64° schmelzende Nadeln, durch Zinnchlorür und Salzsäure reduziert wird. — Es wurden ferner unter Benutzung von Methoden, die den eben erwähnten entsprachen, folgende Bromphenetidine hergestellt: *o-Brom-p-amidophenetol*, $C_6H_3.(OC_2H_5).(Br).NH_2(1,2,4)$, vom Schmelzp. 47°, aus p-Phenacetin, sowie durch Reduktion von o-Brom-p-nitrophenetol, welches sich infolge einer Atomwanderung beim Nitrieren von p-Bromphenetol bildet. — *p-Brom-o-amidophenetol*, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).Br(1,2,4)$, weiße Nadeln vom Schmelzp. 53°, wird aus o-Phenetidin und aus p-Bromphenetol gewonnen. — *p-Nitro-o-amidophenetol*, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1,2,4)$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Nadeln oder gelben Blättchen vom Schmelzp. 97°, es entsteht beim Nitrieren [1]) von o-Phenacetin (Acet-o-amidophenetol) und Verseifen des zuerst gebildeten Mononitrophenacetins. Das *m-Nitro-o-amidophenetol (5-Nitro-2-amidophenetol)*, $C_6H_3.(OC_2H_5).(NH_2).NO_2(1,2,5)$, läßt sich ebenfalls aus o-Phenacetin durch eine andere Art des Nitrierens [1]) und Verseifung des Reaktionsproduktes gewinnen. Die Base schmilzt bei 90° und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in tiefgelben Nadeln. — Die beschriebenen Basen wurden zur Erzeugung von Farbstoffen auf der mit β-Naphtol gebeizten Faser benutzt, auch wurden aus ihnen Azofarbstoffe dargestellt, so Kombinationen mit Salicylsäure, Naphtolsulfosäure-1,4, „R"-Salz, Amidonaphtolsulfosäure „G" und Chromotropsäure. Auf die Ergebnisse dieser Versuche, die von den „Höchster Farbwerken" ausgeführt wurden, muß verwiesen werden. — Zu vorstehender Abhandlung macht M. Vaubel eine Prioritätsreklamation [2]), die sich auf das Bromphenacetin bezieht. *Se.*

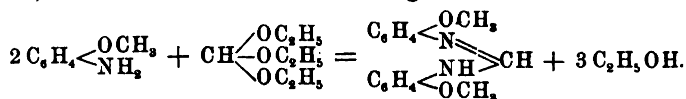
Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zum Färben von Haaren oder Pelzen mittels o-Amidophenol oder dessen Derivaten. [D. R.-P. Nr. 103505] [3]). — Gelbbraune Färbungen von Haaren oder Pelzfellen werden erhalten durch Einwirkung von o-Amidophenol oder 4-Chlor-o-amidophenol, 4,6-Dichlor-o-amidophenol, 4-Nitro-o-amidophenol, 4,6-Dinitroamidophenol oder 4-Chlor-6-nitro-o-amidophenol und Oxydationsmitteln auf Haare oder Pelzfelle. *Sd.*

Carl Goldschmidt in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Methenyldi-o-anisidin. [D. R.-P. Nr. 103982] [4]). —

---

[1]) Nach dem französischen Patent Nr. 271908 vom 4. November 1897. — [2]) Ber. 32, 1875. — [3]) Patentbl. 20, 693. — [4]) Daselbst, S. 553.

An Stelle der p-Verbindungen des Patentes Nr. 97 103 [1]) können auch die Orthoverbindungen mit Orthoameisensäureester behandelt werden, nur muß man hier etwas länger erhitzen.



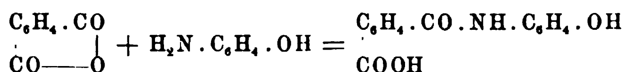
$$2\,C_6H_4{<}^{OCH_3}_{NH_2} + CH{\equiv}(OC_2H_5)_3 = \begin{matrix} C_6H_4{<}^{OCH_3}_{N} \\ C_6H_4{<}^{NH}_{OCH_3} \end{matrix}{>}CH + 3\,C_2H_5OH.$$

Die Base, sowie deren Salze sollen als lokale Anästhetica Verwendung finden. *Sd.*

Richard Meyer und W. Sundmacher. Zur Kenntnis des m-Amidophenols [2]). — Die Abkömmlinge des *m-Amidophenols* [3]) sind noch nicht so eingehend untersucht worden, wie die seiner Isomeren. Zur Darstellung des m-Amidophenols verfährt man am besten nach dem Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, indem *m-Amidobenzolsulfonsäure (Metanilsäure)* (150 g) in die auf 270° erhitzte Mischung von 300 g Ätznatron und 60 g Wasser eingetragen wird. Das aus der Schmelze gewonnene, durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigte m-Amidophenol bildet harte, luftbeständige Kristalle vom Schmelzp. 121 bis 122° (Ausbeute etwa 70 Proz.). — *Harnstoffderivate des m-Amidophenols. m-Oxyphenylharnstoff*, $NH_2.CO.NH.C_6H_4.OH$, aus salzsaurem m-Amidophenol (7 g) und Kaliumcyanat (4 g) in wässeriger Lösung erhalten, kristallisiert aus kochendem Wasser in großen, farblosen, bei 180 bis 181° schmelzenden Prismen, die in der Wärme in Methylalkohol, Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Benzol und Ligroin kaum löslich sind. — *m-Oxycarbanilid*, $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_4.OH$, entsteht beim Erhitzen von m-Oxyphenylharnstoff (10 g) und Anilin (6 g) auf 180 bis 190°, es kristallisiert aus heißem, verdünntem Alkohol in farblosen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzp. 230 bis 232°, die in heißem Wasser sehr schwer löslich sind. — *m-Dioxycarbanilid*, $CO(NH.C_6H_4.OH)_2$ [4]), beim Erhitzen von m-Oxyphenylharnstoff (10 g) und m-Amidophenol (8 g) auf 180 bis 190° entstehend, scheidet sich aus heißem, verdünntem Alkohol in kleinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 222° ab. *m-Oxyphenylthioharnstoff*, $NH_2.CS.NH.C_6H_4.OH$, entsteht beim Eindampfen wässeriger Lösungen von salzsaurem Amidophenol (6 g) und Rhodankalium (5 g), er kristallisiert aus heißem Wasser in großen farblosen Prismen vom Schmelzp. 183 bis 184°. *m-Oxythiocarbanilid*, $C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_4.OH$, bildet sich

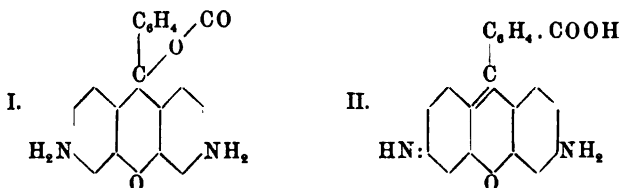
[1]) Patentbl. 19, 377; JB. f. 1898, S. 1703. — [2]) Ber. 32, 2112—2124. — [3]) JB. f. 1878, S. 547; Ber. 11, 2101 (Bantlin), auch Ikuta, Ber. 29, 78. — [4]) JB. f. 1895, S. 1731; J. pr. Chem. [2] 52, 236 (Struve u. Radenhausen)

beim einstündigen Erwärmen und eintägigem Stehenlassen alkoholischer Lösungen von m-Amidophenol (10 g) und frisch destilliertem Phenylsenföl (13 g), es kristallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 155 bis 156°. — *m-Dioxythiocarbanilid*, $CS.(NH.C_6H_4.OH)_2$, läßt sich bei 15stündigem Kochen von m-Amidophenol mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erhalten, es kristallisiert aus heißem Wasser in schönen, schwach gelblichen, bei 164 bis 165° schmelzenden Nadeln, welche, ebenso wie die vorerwähnten Verbindungen, ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie der m-Oxyphenylharnstoff. — *m-Amidophenol und Oxalester.* Beim Kochen von m-Amidophenol (5 g) und Äthyloxalat (25 g) entsteht der *m-Oxyphenyloxaminsäureäthylester*, $HO.C_6H_4.NH.CO.COO.C_2H_5$, welcher aus kochendem Alkohol in dicken, farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 183 bis 184° kristallisiert. Aus der Lösung dieses Esters in heißer, verdünnter Natronlauge scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure beim Erkalten die freie *m-Oxyphenyloxaminsäure*, $HO.C_6H_4.NH.CO.COOH$, gelbliche Kristalle, aus, welche aus heißem Wasser in farblosen, derben, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln kristallisiert. — *m-Oxyphenyloxamid*, $HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH_2$, fällt auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung von m-Oxyphenyloxaminsäureester in heißem Ammoniak als weißer, kristallinischer Niederschlag aus, es kristallisiert aus kochendem Alkohol in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 227°. — *m-Dioxyphenyloxamid*, $HO.C_6H_4.NH.CO.CO.NH.C_6H_4.OH$, entsteht beim halbstündigen Erhitzen von Äthyloxalat (3 g) und m-Amidophenol (3 g) im Rohr auf 170°, es kristallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 269 bis 270° schmelzenden Blättchen. — *m-Amidophenol und Phtalsäureanhydrid.* Bei der Umsetzung beider Komponenten in ihrer Lösung in heißem Toluol tritt das Phtalsäureanhydrid mit der primären Amidgruppe in Reaktion unter Bildung von *m-Oxyphtalanilsäure*, $COOH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$, welche zunächst als gelblicher, kristallinischer Niederschlag ausfällt und aus heißem Alkohol in weißen, feinen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 227 bis 229° kristallisiert. Diese sind in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, sowie in Äther und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol und Ligroin kaum löslich. Phtalsäureanhydrid setzt sich also mit m-Amidophenol nach folgender Gleichung um:



$$\begin{matrix} C_6H_4.CO \\ | \quad\quad | \\ CO\text{---}O \end{matrix} + H_2N.C_6H_4.OH = \begin{matrix} C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Wird dagegen m-Amidophenol (14 g), in konzentrierter Schwefelsäure (100 g) gelöst, mit Phtalsäureanhydrid (20 g) durch vierstündiges Erhitzen auf 180 bis 190° kondensiert, so entsteht das *Sulfat des Rhodamins*, aus dessen Lösung in schwefelsäurehaltigem Wasser sich das freie *Rhodamin*, $C_{20}H_{14}N_2O_3$, durch Zusatz von konzentrierter Natriumacetatlösung erhalten läßt. Das Rhodamin kristallisiert aus heißem Wasser in kleinen, rotbraunen Schuppen, welche bei 230° zu sintern anfangen, bei 250 bis 252° schmelzen und in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Aceton und Eisessig sehr leicht mit rotgelber Farbe und stark grüner Fluorescenz löslich sind. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Base unter Salzbildung. Das *Rhodaminchlorhydrat*, $C_{20}H_{14}N_2O_3 . HCl$, rotbraune, metallisch glänzende Blättchen, löst sich in Alkoholen ebenfalls mit rotgelber Farbe und grüner Fluorescenz; ebenso das *Rhodaminsulfat*, $C_{20}H_{14}N_2O_3 . H_2SO_4$, große, grünglänzende Nadeln. Aus Essigsäureanhydrid und Rhodamin entsteht ein *Acetylrhodamin*, welches aus Methylalkohol in schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 170 bis 171° kristallisiert. Durch Diazotierung des freien Rhodamins in heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser mittels Natriumnitrit läßt sich *Fluoresceïn* erhalten. Dem freien Rhodamin kommen folgende Formeln zu:



Säureanhydride wirken auf primäre Amidokörper in einem indifferenten Lösungsmittel (kochender Toluollösung) stets so ein, daß das Säureanhydrid mit der primären Amidogruppe in Reaktion tritt. So entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Anilin glatt *Phtalanilsäure*, aus Benzoësäureanhydrid und Anilin *Benzanilid* neben Benzoësäure, aus Benzoësäureanhydrid und m-Amidophenol *m-Oxybenzanilid* (Monobenzoyl-m-amidophenol), feine, verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 174°. *Se.*

O. Hinsberg. Einige Derivate des p-Amidophenols[1]. — Zur Gewinnung von *Phenacetin* wird zweckmäßig vom p-Nitrophenol-

[1]) Ann. Chem. 305, 276—289; vergl. auch JB. f. 1894, S. 1351 f. (Hinsberg u. Treupel).

äthyläther ausgegangen, welcher durch Zinn und Salzsäure zu p-Phenetidin reduziert wird. Letzteres wird durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid in *Phenacetin (Acetylamidophenetol)* übergeführt. Das Phenacetin schmilzt unkorrigiert bei 135°, seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist 1 : 1500. Beim Übergießen mit 10- bis 12proz. Salpetersäure färbt sich die Säure nebst den in ihr verteilten Kristallen unter Bildung von *o-Nitroacetphenetidin* gelb bis orange bezw. gelbrot (Unterschied von Antifebrin und Antipyrin). — *N-Methylphenacetin*, $C_6H_4(NCH_3.COCH_3)(OC_2H_5)$, entsteht nach dem Verfahren von Hepp durch Umsetzung von Phenacetinnatrium mit Jodmethyl in Xylollösung. Das durch Destillation im Vakuum gereinigte Öl erstarrt schnell, es scheidet sich aus Petroleumäther in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 41° ab. Diese sind in Alkohol und Äther leicht löslich. — *N-Äthylphenacetin*, $C_6H_4(NC_2H_5.COCH_3)(OC_2H_5)$, aus Phenacetinnatrium und Jodäthyl, wird ebenfalls durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das erhaltene farblose Öl erstarrt allmählich kristallinisch, das feste Präparat schmilzt bei etwa 38°, es ist in Alkohol und Äther leicht löslich. *N-Isopropylphenacetin*, $C_6H_4(NC_3H_7.COCH_3)(OC_2H_5)$, aus Phenacetinnatrium und Isopropyljodid, ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, welches sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol löst. — *Acetamidophenolpropyläther*, $C_6H_4(NH.COCH_3)(OC_3H_7)$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von Acetamidophenol in Natronlauge mit Propyljodid und Alkohol; er kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 122°, die in Alkohol nur wenig, in Eisessig etwas leichter löslich sind. *ω-Bromphenacetin*, $C_6H_4(NHCOCH_3)(OCH_2CH_2Br)$, bildet sich bei der Umsetzung von Äthylenbromid mit einer Lösung von Acetamidophenol in konzentrierter Natronlauge, es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 130°, die in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und beim Kochen mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung nur langsam und unvollständig zersetzt werden. Mit salicylsaurem Natrium auf 160 bis 180° erwärmt, geht die Verbindung in *ω-Oxyphenacetinsalicylat*, $C_6H_4(NH.COCH_3)(OCH_2.CH_2.O.CO.C_6H_4.OH)$, über, welches bei 133° schmilzt und von Alkohol, sowie von starker Essigsäure nur wenig aufgenommen wird. — *Acetamidophenoläthylcarbonat*, $C_6H_4(NHCOCH_3)(OCOOC_2H_5)$, läßt sich durch Schütteln einer Lösung von Acetamidophenol in verdünnter Natronlauge mit Chlorkohlensäureäthyläther erhalten, es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 121° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol und Eisessig löslich sind. — Zur Gewinnung von *N-Äthylacetamido-*

phenol, $C_6H_4(NC_2H_5.COCH_3)OH$, wird Äthylphenacetin[1]) durch mehrstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 220 bis 240° in Chloräthyl, Essigsäure und salzsaures Äthyl-p-amidophenol gespalten, die Base aus ihrem Chlorhydrate mittels Natriumcarbonat oder Ammoniak und Ausschütteln mit Äther abgeschieden und mit Eiswasser und Essigsäureanhydrid geschüttelt. Aus Alkohol oder Eisessig kristallisiert das Äthylacet-amidophenol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 187°, welche beim Kochen mit viel Essigsäureanhydrid die *Diacetylverbindung*, $C_6H_4(NC_2H_5.COCH_3)(O.COCH_3)$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 58°, liefern. Das *Äthylcarbonat des p-Oxyphenylurethans*, $C_6H_4(NH.COOC_2H_5)(OCOOC_2H_5)$, entsteht beim Schütteln einer Lösung von p-Amidophenol in verdünnter Natronlauge mit Chlorkohlensäureäthyläther, es kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln vom Schmelzp. 108 bis 109°. — Das *Äthylcarbonat des p-Oxyphenyläthylurethans*, $C_6H_4(NC_2H_5.COOC_2H_5)(OCOOC_2H_5)$, aus Äthyl-p-amidophenol und Chlorkohlensäureäthyläther, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Kriställchen vom Schmelzp. 60 bis 62°. — Das in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem nur mäßig leicht lösliche *p-Amidophenolbitartrat*, $C_6H_4(NH_2)OH.C_4H_6O_6$, kristallisiert aus Wasser in großen, durchsichtigen Kristallen, welche sich bei 216° zersetzen. *Se.*

Georg Cohn. Zur Kenntnis des Phenacetins[2]). — *Phenacetin [Acet-p-phenetidin]*[3]) wird beim Erhitzen mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zu *Phenacetinsulfosäure* sulfuriert. Ist aber die Schwefelsäure wasserhaltig, so wird das Phenacetin durch dieselbe quantitativ in *p-Amidophenol* und Essigäther übergeführt: $CH_3.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5 + H_2O = NH_2.C_6H_4OH + CH_3.COO.C_2H_5$. Das entstandene p-Amidophenol wird teilweise trotz der Anwesenheit von Wasser zu *p-Amidophenolsulfosäure* sulfuriert. Bei Anwendung von 90proz. Schwefelsäure entwickelt sich außerdem etwas schweflige Säure. Beim Auflösen von Phenacetin in 50proz. Schwefelsäure entsteht *Phenacetinsulfat*, beim Kochen dieser Lösung bilden sich Essigsäure und *Phenetidin*. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenacetin entstehen also folgende Körper: Phenacetinsulfosäure, Phenacetinsulfat, Phenetidinsulfosäure, Phenetidin, p-Amidophenolsulfosäure, p-Amidophenol,

[1]) Siehe diesen JB., vorige Seite. — [2]) Ann. Chem. 309, 233—238. — [3]) JB. f. 1888, S. 2575; f. 1889, S. 2451; f. 1890, S. 2486 f.; f. 1891, S. 885. 2516 f.; f. 1893, S. 2232; f. 1897, S. 1890.

Essigäther, Essigsäure und schweflige Säure. — Auch andere Säureverbindungen des p-Amidophenoläthers verhalten sich ähnlich wie Phenacetin. So liefert z. B. *Diacetylamidophenol* beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Essigsäure und eine *Acetylamidophenolsulfosäure*, der wahrscheinlich die Formel $CH_3.CO.NH.C_6H_3(OH)(SO_3H)$, zukommt. *Se.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Acet-p-amidophenoxylacetamid. [D. R.-P. Nr. 102315][1]. — Statt auf die umständliche Art nach Patent Nr. 96492[2]) kann das Amid der *Acet-p-amidophenoxylessig säure* durch längeres Erhitzen gleicher Moleküle Acet-p-Amidophenol mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und Chloracetamid erhalten werden. Das Präparat soll in der Medizin Verwendung finden. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma: „Verfahren zur Darstellung von Lactyl-p-amidophenoxylacetamid“ [D. R.-P. Nr. 102892][3]) sollen auch andere Acidylderivate des p-Amidophenols in gleicher Weise mit Chloracetamid reagieren. Durch Verwendung von Lactyl-p-amidophenol in alkoholischer Kalilauge und sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit Chloracetamid am Rückflußkühler erhält man ein in Wasser sehr leicht lösliches Produkt, welches bei 175 bis 177° schmilzt und in der Medizin verwendet werden soll. *Sd.*

Israel Roos in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung des primären Citrats des p-Phenetidins und des p-Anisidins. [D. R.-P. Nr. 101951][4]). — Gegenüber den nach Patent Nr. 87428[5]) hergestellten Verbindungen werden wasserlösliche Präparate von angenehmem Geschmacke erhalten durch Zusammenbringen von äquivalenten Mengen p-Phenetidin bezw. p-Anisidin und Citronensäure entweder direkt oder in einem passenden Lösungsmittel. Die erhaltenen *Verbindungen* besitzen hervorragende Wirkung bei fieberhaften und rheumatischen Erkrankungen. *Sd.*

M. V. van Dam. Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren[6]). — Als Verfasser 20 g Salicylamid in einer abgekühlten Lösung von 70 g Brom in 500 g 10 proz. Kalilauge löste, verschwand die gelbe Färbung, und es schied sich Dibromcarbonylaminophenol ab. Das Filtrat hiervon gibt auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine rosa gefärbte Masse, die beim Umkristallisieren als Hauptprodukt ein *Dibromcarbonylaminophenol*,

---

[1]) Patentbl. 20, 319. — [2]) Daselbst 19, 270. — [3]) Daselbst 20, 410. — [4]) Daselbst, S. 224. — [5]) Daselbst 17, 498. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 18, 408—425.

$C_7H_3Br_2NO_2$ $\left(C_6H_2Br_2<{O \atop NH}>C{=}O\right)$, vom Schmelzp. 255° und in kleiner Menge ein zweites Isomeres vom Schmelzp. 270° liefert. Jacoby hat ein Dibromcarbonylaminophenol vom Schmelzp. 243° beschrieben, das er durch Bromierung von Oxybenzoxazol erhielt. Nach wiederholtem Umkristallisieren zeigte auch dieses den Schmelzp. 255°, erwies sich aber von dem oben genannten gleich schmelzenden Körper verschieden, was durch Methyl- und Acetylderivat u. s. w. erkannt wurde. Durch Reduktion des aus Salicylamid erhaltenen Dibromcarbonylaminophenols mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung entsteht Carbonylaminophenol, das mit HCl im Rohr Kohlensäure und o-Aminophenol liefert. Beim Schmelzen mit KOH liefert Dibromcarbonylaminophenol das Dibrom-o-aminophenol (Schmelzp. 91°). Bei analoger Behandlung des Produktes von Jacoby entstand Dibromaminophenol vom Schmelzp. 140°. Es ist also eine intramolekulare Wandlung selbst bei niederen Temperaturen (— 6°, — 12°) eingetreten. Das vom Verfasser beschriebene Dibromcarbonylaminophenol bildet ein in weißen Nadeln kristallisierendes Kaliumsalz. Bei Einwirkung von 3 Mol. KOBr auf m-Oxybenzamid entstand *s-Tribrommetaoxybenzamid* (Schmelzp. 221°), bei Anwendung von 4 Mol. KOBr entsteht ein sehr unbeständiges Tribrombenzbromamid. Löst man das m-Oxybenzamid in einer sehr alkalischen Lösung, so entsteht *Tribrom-m-aminophenol.* Säuert man nach drei bis vier Stunden an, so erhält man das bei 117° schmelzende Aminophenol, dessen Triacetylderivat bei 136° schmilzt. Läßt man auf p-Oxybenzamid (1 Mol.) 1½ Mol. $Ba(OBr)_2$ und 2 Mol. $Ba(OH)_2$ einwirken, so entsteht das *Dibrom-p-aminophenol* (Schmelzp. 191°). Verfasser hat auch auf die Methyl- und Äthyläther der Oxybenzamide KOBr und KOH reagieren lassen und die Äther der entsprechenden Aminophenole erhalten. Ein reines Bromamid konnte bei diesen Versuchen nicht dargestellt werden, da immer ein Teil des Broms in den Kern eintrat. Anisoylamid zeigt ferner eine große Tendenz, sich unter dem Einflusse des Broms bei Gegenwart von Natriummethylat zu kondensieren. Man gewinnt so den ***Anisolanisoylharnstoff***, $C_{16}H_{16}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_4.NH.CO.NH.CO.C_6H_4OCH_3$, Kristalle, Schmelzp. 222°. Zum Schluß der Arbeit wird die Schnelligkeit der intramolekularen Umwandlung der Bromamide unter dem Einfluß von Alkali besprochen und darauf hingewiesen, daß dies eine Reaktion erster Ordnung ist. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von 1-Amido-3-nitro-4-

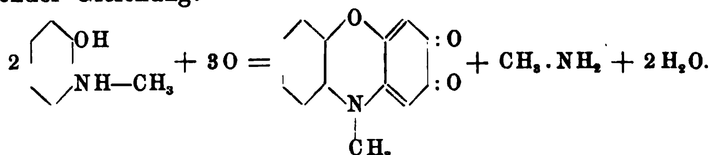
phenoläthern. [D. R.-P. Nr. 101778][1]). — Während man beim Nitrieren von Phenacetin mit verdünnter Salpetersäure und nachträglichem Verseifen o-Nitrophenetidin, also 1-Amido-2-nitro-4-phenoläther, erhält, resultieren beim Nitrieren in schwefelsaurer Lösung m-Nitroverbindungen von der allgemeinen Form *1-Amido-3-nitro-4-phenoläther*. Die m-Nitroderivate sind ausgesprochen basischer Natur und liefern selbst durch heißes Wasser nicht dissoziierbare Salze. Durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphtol entstehen orangegelbe Verbindungen. *Sd.*

Emil Diepolder. Über Methyl-o-anisidin, Methyl-o-aminophenol und dessen Oxydationsprodukt [N-Methylphenoxazin-o-chinon][2]). — Durch Reduktion von o-Nitroanisol mit Zinn und Salzsäure entsteht nach Herold[3]) ein Gemisch von o-Anisidin und *Chloranisidin*, [$OCH_3 : NH_2 : Cl = 1,2,5$][4]), welches beim Kochen mit konzentrierter Ameisensäure und Eingießen in kaltes Wasser in die Formylverbindungen übergeführt wird. Beide Körper werden durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol auf 40° getrennt, das *Formyl-o-anisidin* löst sich auf, der *5-Chlor-2-formylaminophenolmethyläther* bleibt ungelöst. Ersteres kristallisiert aus Ligroin in weißen Nadeln vom Schmelzp. 83,5°, letzterer aus heißem Alkohol in dünnen, farblosen Tafeln oder viereckigen Blättchen vom Schmelzp. 177 bis 178°. Zur Methylierung des Formyl-o-anisidins kann das Verfahren von Pictet[5]) bezw. Pictet und Crépieux[6]) oder das von P. Hepp[7]) angewandt werden. Bei letzterem Verfahren wird Formyl-o-anisidin mit Xylol und Natrium gekocht, mit Jodmethyl erwärmt, das Xylol abdestilliert, die Formylgruppe durch Kochen des Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure abgespalten, nach dem Versetzen mit Alkali die erhaltenen Basen, o-Anisidin und Methyl-o-anisidin, mit Wasserdampf übergetrieben und durch Benzolsulfochlorid[8]) getrennt. Das *Benzolsulfon-o-anisidin* kristallisiert aus heißem Alkohol in weißen Tafeln vom Schmelzp. 89°, das *Benzolsufonmethyl-o-anisidin* aus Äther-Ligroin in prachtvollen, bei 60° schmelzenden, glashellen Tafeln und Prismen. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene *Methyl-o-anisidin* selbst destilliert unter 46 bis 47 mm Druck bei 141 bis 143°; das Destillat erstarrt bald zu langen, bei 33 bis 33,5° schmelzenden Säulen, welche von den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht auf-

---

[1]) Patentbl. 20, 186. — [2]) Ber. 32, 3514—3528. — [3]) JB. f. 1882, S. 676; Ber. 15, 1684. — [4]) Dieser JB., S. 1625 (Reverdin u. Eckhard). — [5]) JB. f. 1887, S. 852. — [6]) JB. f. 1888, S. 1713. — [7]) JB. f. 1877, S. 464. — [8]) JB. f. 1890, S. 1760 f.; O. Hinsberg, Ber. 23, 2962.

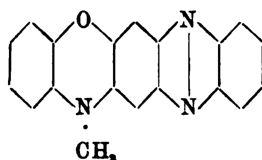
genommen werden. Das Methyl-o-anisidin und das Benzolsulfonmethyl-o-anisidin werden durch rauchende Salzsäure im Rohr bei 170° in *Methyl-o-aminophenol* und Chlormethyl (bezw. Chlormethyl und Benzolsulfosäure) gespalten. Das Methyl-o-aminophenol liefert, in verdünnter, schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung versetzt, sein *Nitrosamin*, $C_7H_8O_2N_2$, welches sich aus Alkohol auf Wasserzusatz in kleinen, fast weißen Nadeln abscheidet. Diese zersetzen sich bei 121° unter starker Gasentwickelung. Wird schwefelsaures Methyl-o-aminophenol (50 g) in 1 Liter Wasser gelöst und eine Lösung von Kaliumferricyanid in 1 Liter Wasser langsam eintropfen gelassen, so bildet sich *N-Methylphenoxazin-o-chinon*, ein rotbraunes Pulver, welches sich aus Chloroform in derben, lanzettförmigen oder nadeligen, dunkelroten Kristallen ausscheidet. Bildung und Konstitutionsformel dieses Körpers ergeben sich aus folgender Gleichung:



Das so gewonnene N-Methylphenoxazin-o-chinon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten löst es sich in Chloroform und Eisessig, es schmilzt bei 212 bis 213° und wird durch Erwärmen mit starker Natronlauge in *Methyl-o-aminophenol* und *p-Dioxychinon* gespalten, indem sich das zunächst entstehende Dioxy-o-chinon in p-Dioxychinon [1]) umlagert. — Aus N-Methylphenoxazin-o-chinon und salzsaurem Hydroxylamin entsteht beim Kochen und darauf folgendem 30stündigen Erwärmen auf 65° nur ein *Monoxim*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, welches sich aus Methylalkohol als ein rotbraunes, kristallinisches Pulver abscheidet. Dieses löst sich ziemlich leicht mit gelbroter Farbe in Essigsäure, es wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in seine Komponenten zerlegt und schmilzt unter Zersetzung bei 200 bis 201°. Die Darstellung eines Dioxims gelang nicht. — N-Methylphenoxazin-o-chinon und o-Aminophenol wirken unter Bildung von *Triphendioxazin* [2]) aufeinander ein. Erwärmt man N-Methylphenoxazin-o-chinon mit einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin auf dem Wasserbade, so entsteht *N-Methyltriphenazinoxazin*, $C_{19}H_{13}ON_3$, von folgender Konstitution:

---

[1]) JB. f. 1888, S. 1652 (Nietzki u. Schmidt). — [2]) JB. f. 1890, S. 999 (P. Seidel); Ber. 23, 138.



Diese Base kristallisiert aus alkoholhaltigem Benzol in orangegelben, büschelförmigen Nädelchen, welche unter dem Polarisationsmikroskope gerade Auslöschung zeigen, bei 250° schmelzen, bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung sublimieren und sich in konzentrierter Schwefelsäure, sowie in konzentrierter Salzsäure mit schön blauer, beim Verdünnen violett werdender Farbe lösen. — Bei der Einwirkung von in Eisessig verteiltem N-Methylphenoxazin-o-chinon auf o-Aminodiphenylamin in konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet sich aus der mit Wasser verdünnten und mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung das *N-Methyltriphenoxazinphenylazoniumchlorid*, $C_{25}H_{18}ON_3Cl$, in kleinen, bronzeglänzenden Nädelchen ab. Diese lösen sich in Wasser und Alkohol mit violettblauer, in konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure mit rein blauer Farbe. Dieses Azoniumchlorid ist die erste bekannte Verbindung, welche den Oxazin- und den Phenylazoniumring gleichzeitig enthält. Die durch Natronlauge aus dem Salze abgeschiedene Base ist in Benzol mit violettstichig roter Farbe löslich. Das aus dem Azoniumchlorid hergestellte *Platindoppelsalz*, $C_{50}H_{36}O_2N_6PtCl_6$, ist ein blauer, voluminöser, aus mikrokristallinischen Nadeln bestehender Niederschlag. *Se.*

Naphtol.

G. F. Henning in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Additionsprodukten aus Naphtol und Eucalyptol. [D. R.-P. Nr. 100551] [1]). — α- oder β-Naphtol werden mit äquimolekularen Mengen Eucalyptus zusammengeschmolzen. Die entstehenden Produkte besitzen einen angenehm aromatischen Geruch und stark bitteren Geschmack und sollen zur Wundbehandlung dienen. Das *α-Naphtol-Eucalyptol* kristallisiert aus heißem Glycerin in Nadeln, welche bei 73 bis 75° schmelzen, das Produkt aus β-Naphtol schmilzt vollständig erst bei 50°. Beide Verbindungen sind mit Wasserdämpfen flüchtig, in Wasser unlöslich, löslich in den ge-

[1]) Patentbl. 20, 2.

wöhnlichen organischen Lösungsmitteln, sowie in Olivenöl und heißem Glycerin. *Sd.*

William A. Davis. Esterifikation von β-Naphtolderivaten [1]. — Bei der Esterifikation von Naphtolderivaten mittels Alkohol und Schwefelsäure hat sich gezeigt, daß eine Gruppe in der Stellung 1 einen bedeutenden, eine solche in der Stellung 3 nur geringen Einfluß auf die Begrenzung der Esterifikation hat. Folgende Äther werden beschrieben: *3-Brom-β-methoxynaphtalin* (Schmelzp. 105°); *1-Brom-β-methoxynaphtalin* (Schmelzp. 82 bis 83°); *1-Chlor-β-methoxynaphtalin* (Schmelzp. 68°); *1,3-Dibrom-β-methoxynaphtalin* (Schmelzp. 100°); *3-Brom-β-äthoxynaphtalin* (Schmelzp. 80°); *1-Brom-β-äthoxynaphtalin* (Schmelzp. 66°); *1-Chlor-β-äthoxynaphtalin* (Schmelzp. 58°); *1,2-Dibrom-β-äthoxynaphtalin* (Schmelzp. 94°); *1,3-Chlorbrom-β-äthoxynaphtalin* (Schmelzp. 77°); *3-Brom-β-propoxynaphtalin* (Schmelzp. 63,3°); *1-Brom-β-propoxynaphtalin* (Schmelzp. 35 bis 36°); *1,3-Dibrom-β-propoxynaphtalin* (Schmelzp. 75°) und *1,3-Chlorbrom-β-propoxynaphtalin* (Schmelzp. 60,5°). *Se.*

P. Friedländer und J. Karpeles. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. Über Dinitro-α-naphtol-8-sulfosäure [2]. — Die Verfasser teilen die im D. R.-P. Nr. 40571 beschriebene Darstellungsweise der *2,4-Dinitro-α-naphtol-8-sulfosäure* mit. Der Farbstoff ist in Wasser löslich und kristallisiert daraus in Nadeln. Das Kaliumsalz, eigelbe Nadeln, das Natriumsalz, orangerote Nadeln und das Baryumsalz, ein gelbrotes Pulver, sind wenig löslich in Wasser. *Gthr.*

Gustav Schultz in München. Diamidonaphtolsulfosäuren als photographische Entwickler. [D. R.-P. Nr. 101953] [3]. — Ähnlich den $\alpha_1 \beta_1$-Amidonaphtolsulfosäuren des D. R.-P. Nr. 50265 [4]) werden die aus den entsprechenden Azofarbstoffen durch Reduktion darstellbaren *$\alpha_1 \beta_4$-Diamido-α_4-naphtolsulfosäuren*, besonders die *$\beta_2 \beta_3$-Disulfosäure*, *$\alpha_2 \beta_3$-Disulfosäure* und *α_2-Sulfosäure* als photographische Entwickler verwandt. *Sd.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von Nitroalphylaminonaphtolsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 101286] [5]. — *Gelbbraune Farbstoffe* werden erhalten durch Kochen von Amidonaphtolsulfosäuren mit nitrierten Halogenalphylderivaten bei Gegenwart von Soda, Acetat und dergl. Dieselben können mit Diazo- bezw. Tetrazoverbindungen zu neuen

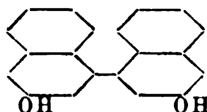
---

[1]) Chem. News 80, 277—278. — [2]) Mitt. Techn. Gewerbe-Mus. Wien [2] 8, 309—311; Ref. Chem. Centr. 70, I, 287. — [3]) Patentbl. 20, 218. — [4]) Daselbst 11, 171. — [5]) Daselbst 20, 82.

Farbstoffen kombiniert werden. Verwendet werden: $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtoldisulfosäure-$\beta_2\beta_3$ ($\alpha_2\beta_3$, $\beta_1\alpha_2$, $\beta_2\alpha_3$), $\alpha_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure-α_2, $\alpha_1\alpha_3$-Amidonaphtoldisulfosäure-$\beta_2\beta_4$, $\beta_1\alpha_4$-Amidonaphtolmonosulfosäure-β_3, und als Nitrohalogenalphylderivate Chlor-(Brom)dinitrobenzol, Chlornitrobenzaldehyd, Pikrylchlorid, Chlornitrobenzolsulfosäure. *Sd.*

Chr. Rudolpf in Offenbach a. M. Verfahren zur Darstellung von $\alpha_1\beta_3$-Dioxynaphtalin-α_2-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 104902][1]). — α_1-Chlornaphtalin-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure wird mit Alkalien auf 200 bis 230° erhitzt. Die erhaltene *Dioxysäure* ist von ausgezeichneter Reinheit. *Sd.*

R. Fosse. Die Konstitution des β-Dinaphtols[2]). — Das durch Oxydation des β-Naphtols durch Kupfersalze entstehende *β-Dinaphtol* hat die Konstitutionsformel:



Durch diese Formel erklärt es sich, daß sich aus diesem β-Dinaphtol kein Aldehyd erhalten läßt, ferner erklärt sie die Bildung von $\alpha\alpha$-Dinaphtyl bei der Behandlung des β-Dinaphtols mit Zinkpulver, die leichte Bildung von Dinaphtylenoxyd und die Tatsache, daß sich aus dem β-Dinaphtol kein Diamin, sondern nur ein Imin erhalten läßt. *Se.*

R. Fosse. Einige neue Abkömmlinge des β-Dinaphtols[3]). — Aus den entsprechenden Säurechloriden und Dinaphtol bilden sich: *Dinaphtyldipropionat*, $(C_{10}H_6.O.CO.CH_2CH_3)_2$ (Schmelzp. 105°); *Dinaphtyldibutyrat*, $(C_{10}H_6.O.CO.CH_2.CH_2.CH_3)_2$ (Schmelzp. 207°); *Dinaphtylphtalat*, $(C_{10}H_6.O.CO)_2C_6H_4$ (Schmelzp. 215°); *Dinaphtyldiisopropionat*, $[C_{10}H_6.O.CO.(CH_3)_2]_2$ (Schmelzp. 150°). Bei der Einwirkung von Brom auf Dinaphtol in essigsaurer Lösung entsteht *Dibromdinaphtol*, $C_{20}H_{12}Br_2O_2$ (Schmelzp. 155°), welches mit Alkalien gut kristallisierende Salze bildet. *Dinaphtylendichloroxyd*, $C_{20}H_{10}Cl_2O$, läßt sich aus Dinaphtol (1 Mol.) und Sulfurylchlorid (2 Mol.) in gelblichen Nadeln vom Schmelzp. 165° gewinnen. *Se.*

R. Fosse. Einwirkung der Aldehyde und der Chloraldehyde auf das Dinaphtol. Acetale[4]). — *Dinaphtyldioxyphenylurethan*,

---

[1]) Patentbl. 20, 773. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 650—653; vergl. JB. f. 1898, S. 1709 f. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 655—659. — [4]) Daselbst, S. 653—655.

$(C_{10}H_6O)_2CH.C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. $C_6H_5.CHCl_2$, 1 Mol. β-Dinaphtol und 2 Mol. Kalilauge in alkoholischer Lösung auf etwa 150° in Kristallen vom Schmelzp. 128°, es wird durch verdünnte Säuren und konzentrierte Alkalien wieder in den Aldehyd und das Dinaphtol gespalten. *Äthylidendinaphtol*, $(C_{10}H_6O)_2CH.CH_3$, entsteht beim Erwärmen von Dinaphtol (14,3 g), Natrium (21,3 g) und CH_3-CHCl_2 (4,95 g) in alkoholischer Lösung, es bildet Kristalle vom Schmelzp. 112°, die ebenfalls durch verdünnte Säuren zersetzt werden. Mit den Aldehyden bildet das β-Dinaphtol keine Kondensationsprodukte. *Se.*

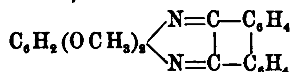
Phenole mit 2 und mehr Atomen Sauerstoff.

A. Gurewitsch. Über die Einwirkung des tertiären Butylchlorids auf die zweiatomigen Phenole bei Gegenwart von Eisenchlorid[1]). — Beim Erwärmen von Resorcin (11 Gew.-Tl.) mit tertiärem Butylchlorid (27,5 Gew.-Tl.) und Eisenchlorid (2 Gew.-Tl.) entsteht unter Entwickelung von viel Salzsäuregas der *Butyläther des Dibutylresorcins*, $C_6H_2(C_4H_9)_2(OC_4H_9)OH$, welcher sich beim langsamen Verdunsten seiner warmen alkoholischen Lösung in weißen, schuppenförmigen Kristallen vom Schmelzp. 99° abscheidet. Diese sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Chloroform wenig löslich, in Äther, Ligroin, heißem Benzol und Eisessig leicht löslich. Aus ihrer Lösung in 5 proz. Kalilauge wird durch Salzsäure *Dibutylresorcin*, $C_6H_2(C_4H_9)_2(OH)_2 + 2H_2O$ [2]), gefällt, welches bei 116 bis 118° schmilzt, in Wasser unlöslich ist und sich aus warmem Benzol kristallwasserfrei abscheidet. Durch Nitrieren des in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Dibutylresorcins mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 läßt sich nur das *Trinitroresorcin* vom Schmelzp. 175,5° erhalten. Durch Einwirkung von Aluminiumchlorid anstatt Eisenchlorid auf die Mischung von tertiärem Butylchlorid und Resorcin entsteht direkt *Dibutylresorcin*. In ähnlicher Weise entsteht beim kurzen Erhitzen von Resorcin (11 g), tertiärem Amylchlorid (32 g) und Eisenchlorid (3 g) das leicht verharzende *tertiäre Diamylresorcin*, $C_6H_2(C_5H_{11})_2(OH)_2$, welches sich aus seiner Lösung in starker Essigsäure durch Wasser in nadelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 67° abscheiden läßt. Aus Brenzcatechin, tertiärem Butylchlorid und Eisenchlorid entsteht *tertiäres Dibutylbrenzcatechin*, $C_6H_2(C_4H_9)_2(OH)_2$, aus

[1]) Ber. 32, 2424—2428. — [2]) Formel der lufttrockenen Kristalle; das Kristallwasser entweicht beim Trocknen des Körpers über Schwefelsäure.

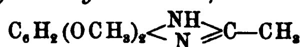
Benzol in goldgelben Kristallen vom Schmelzp. 85 bis 86° erhältlich. Dagegen bildet sich bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf Hydrochinon und tertiäres Butylchlorid bei Zimmertemperatur *Dibutylchinon*, $C_6H_2(C_4H_9)_2O_2$, in Wasser unlösliche Kristalle vom Schmelzp. 150 bis 151°, welche in heißem Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform leicht löslich sind. — Aus Phenol und tertiärem Butylchlorid entsteht bei Gegenwart von Eisenchlorid stets das *Monobutylphenol*, $C_6H_4(C_4H_9)OH$ [1]), vom Schmelzp. 97,5°, ebenso (nach Rózycki) aus Eisenchlorid, tertiärem Amylchlorid und Phenol das bei 93° schmelzende *p-Amylphenol* [2]). *Se.*

Charles Moureu. Über einige Abkömmlinge des Brenzcatechins [3]). — In Ergänzung früherer Mitteilungen [4]) über denselben Gegenstand ist folgendes nachzutragen: *Mononitroveratrol*, erhalten durch Behandeln des *Veratrols* mit verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure, kristallisiert in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 95 bis 98° [5]). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure liefert es *Veratrylamin*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH_{2\,[1,2,4]}$, welches aus Äther in feinen Blättchen vom Schmelzp. 85 bis 86° kristallisiert. Das *Chloroplatinat*, kleine, gelbe Kriställchen, schmilzt bei 220° unter Zersetzung. — *Benzoylveratrylamin*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH.CO.C_6H_5$, bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 177°. *Monobromveratrol*, aus Veratrylamin, Bromwasserstoffsäure und Natriumnitrit unter Zusatz von gefälltem Kupferpulver erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 250 bis 254°. Die erwähnte Konstitution des Veratrylamins wurde durch dessen Überführung in *Veratrinsäure*, $C_6H_3(OCH_3)_2COOH_{[1,2,4]}$, bewiesen. Behandelt man *Veratrol* mit rauchender Salpetersäure, so entsteht, entgegen einer Angabe von Merck [6]), stets *Dinitroveratrol*, gelbliche, bei 129 bis 130° schmelzende Nadeln [7]). Bei der Reduktion liefert es *Veratrylendiamin*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH_2)_{2\,[1,2,4,5]}$, kleine, farblose Prismen vom Schmelzp. 131 bis 132°, welche sich an der Luft violett färben und in Wasser leicht, in Äther kaum löslich sind. Die heiße, alkoholische Lösung der Verbindung gibt mit einer kochenden essigsauren Phenanthrenchinonlösung einen Niederschlag von *Veratrylphenanthrazin*,

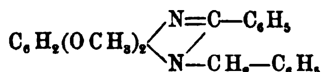


[1]) JB. f. 1881, S. 568; f. 1882, S. 661 (Isobutylphenol). — [2]) JB. f. 1881, S. 568. — [3]) Ann. chim. phys. [7] 17, 76—139. — [4]) JB. f. 1898, S. 1723 ff. — [5]) JB. f. 1876, S. 455 (Tiemann u. Matsmoto). — [6]) JB. f. 1858, S. 255 f.; Ann. Chem. 108, 60. — [7]) Vergl. JB. f. 1891, S. 2004 (Rossin).

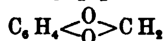
welches in langen, feinen, gelbbraunen Nadeln kristallisiert und bei 255° schmilzt. Beim Erwärmen mit Eisessig gibt das Veratrylendiamin *Äthenylveratrylenamidin*,



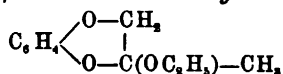
welches bei ungefähr 170° schmilzt, mit Benzaldehyd *Veratrylbenzaldehydin*,



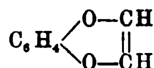
feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 134 bis 135°. Das Veratrylendiamin ist ein Orthodiamin, die zweite Amidogruppe befindet sich wahrscheinlich in der Stellung [5]. — *Methanbrenzcatechin*,



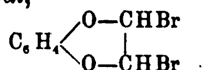
aus Brenzcatechindinatrium und Jodmethyl, ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,202 bei 0° und dem Siedep. 172 bis 173°. — *o-Oxyphenoxyaceton*, $C_6H_4(OH)$–O–CH_2–CO–CH_3, entsteht beim Erwärmen von Monochloraceton mit Brenzcatechinnatrium. Es bildet feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 98 bis 99°, welche unter 46 mm Druck unzersetzt bei 169 bis 170° sieden. Die *Acetylverbindung* ist ein dicker Sirup, das *Phenylhydrazon* bildet gelbe, bei 113° schmelzende Kristalle, das *Oxim* kleine, weiße Prismen vom Schmelzp. 76 bis 77°. Läßt man o-Oxyphenoxyaceton, in absolutem Alkohol gelöst, mit dem Chlorhydrat des Imidoameisensäureäthers unter öfterem Umschütteln 10 Tage lang stehen, so entsteht *Methyläthoxyläthanbrenzcatechin*,



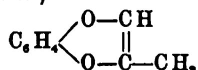
ein farbloses Öl vom spez. Gew. 1,1271 bei 0°, welches mit Wasserdampf flüchtig ist und bei 233 bis 237° unter schwacher Zersetzung, unter 15 mm Druck unzersetzt bei 124 bis 125° siedet. — *Äthenbrenzcatechin*,



entsteht beim Entwässern von o-Oxyphenoxyaldehyd, $C_6H_4(OH)$–O–CH_2–CHO, mittels Chinolin und Phosphorsäureanhydrid als ein farbloses Öl vom spez. Gew. 1,204 bei 0°, welches bei —16 bis —20° zu dünnen, weißen Blättchen erstarrt und bei 193° siedet. Das *Dibromderivat*,



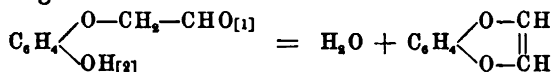
bildet kleine, farblose Prismen vom Schmelzp. 103,5 bis 104,5°. Beim Kochen mit Wasser liefert es Brenzcatechin und Glyoxal. — *Methyläthenbrenzcatechin*,



entsteht beim Entwässern des o-Oxyphenoxyacetons oder beim Behandeln dieser Verbindung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Orthoameisensäureäther. Es ist ein angenehm riechendes Öl vom spez. Gew. 1,1593 bei 0°, welches unter gewöhnlichem Druck bei 213 bis 218°, unter 18 mm Druck bei 97 bis 102° siedet. Sein Dibromid ist sehr unbeständig. *Se.*

Ch. Moureu. Einwirkung von Dibromacetylen auf Brenzcatechin bei Gegenwart von Alkalien[1]). — Die Reaktion verläuft beim Erwärmen sehr heftig unter Bildung von *Acetylenbromid*, $CH{\equiv}CBr$, das sich sofort entzündet. *Äthanbrenzcatechin* entsteht nicht. *Se.*

Ch. Moureu. Über das Äthanbrenzcatechin[2]). — Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Orthoxyphenoxyaldehyd bei Gegenwart von *Chinolin* entsteht *Äthanbrenzcatechin* nach der Gleichung:



Es ist ein farbloses Öl vom Siedep. 193° und der Dichte 1,204 bei 0°. Durch Zusatz von Brom zu seiner Schwefelkohlenstofflösung bildet sich *Dibromäthanbrenzcatechin*, kleine, farblose Prismen vom Schmelzp. 103,5 bis 104,5°, das sich mit heißem Wasser nach der Gleichung: $C_6H_4O_2{=}[-CHBr{-}CHBr-] + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + CHO{-}CHO + 2HBr$ zu *Brenzcatechin* und *Glyoxal* zersetzt. *Se.*

Ch. Moureu. Über das Methyläthanbrenzcatechin[3]). — Entsprechend dem Äthanbrenzcatechin ensteht das *Methyläthanbrenzcatechin* aus dem *Orthoxyphenoxyaceton* durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid unter Zusatz von Chinolin oder durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von Orthoameisensäureäthylester nach der Gleichung: $C_6H_4.(OCH_2COCH_3)(OH) + CH_3COCl = HCl + CH_3COOH + C_6H_4[O{-}CH{=}C(CH_3)O]$. Es siedet bei 97 bis 102° unter 18 mm Druck, bei 213 bis 218° unter

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 99—100. — [2]) Daselbst, S. 294—297; Compt. rend. 128, 559—561; vergl. JB. f. 1898, S. 1723. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 298—302; Compt. rend. 128, 670—673.

gewöhnlichem Druck. Mit Brom vereinigt sich das Methyläthanbrenzcatechin zu einem sehr unbeständigen Dibromadditionsprodukt, das durch kochendes Wasser sofort zu ***Brenzcatechin*** und *Methylglyoxal* zersetzt wird. *Se.*

Ch. Moureu. Über die o-Oxyphenoxyessigsäure und die Phen-o-dioxyessigsäure[1]). — Beim Erhitzen gleicher Moleküle Monochloressigsäure-Äthyläther und Mononatriumbrenzcatechin entstehen zwei Säuren. Man erhält zuerst den o-Oxyphenoxyessigsäure-Äthyläther, $C_6H_4(-OH, -O-CH_2-COOC_2H_5)$, welcher in der Wärme leicht in Alkohol und das innere *Anhydrid* der o-Oxyphenoxyessigsäure, $C_6H_4(-O-CH_2, -O-CO)$, zerfällt. Aus den Mutterlaugen des Esters erhält man dann noch die *Phen-o-dioxyessigsäure*, $C_6H_4(-O-CH_2-COOH, -O-CH_2-COOH)$ [1] [2], welche aus Wasser in feinen, bei 172 bis 174° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die aus dem Ester gewonnene *o-Oxyphenoxyessigsäure*, $C_6H_4(-OH, -O-CH_2-COOH)$ [1] [2], ist keine eigentliche Phenolsäure, sondern eine substituierte Essigsäure. Sie gibt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine Blaufärbung und kann diese Reaktion zur Titrierung der Säure benutzt werden. Zu dem Ende löst man 0,84 g der Säure in 30 ccm Wasser, erwärmt mäßig auf dem Wasserbade, setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und läßt nun tropfenweise Normalalkalilauge zufließen, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in ein Rötlichgelb umschlägt. Der Farbenumschlag erfolgt durch einen Tropfen Alkalilauge, und die Resultate sind hier ebenso genau als wie bei Anwendung von Lackmus oder von Phenolphtaleïn als Indikator. *Wt.*

Ch. Moureu. Über die Darstellung von o-Oxyphenoxyacetaldehyd[2]). — Zur Darstellung dieses Aldehyds erhitzt Verfasser 20 Stunden 60 g Äthoxyäthanbrenzcatechin mit 600 g Wasser und 12 g Schwefelsäure am Rückflußkühler und leitet dann Wasserdampf ein, bis die Flüssigkeit klar wird. Hierbei gehen 10 g des Äthoxyäthanbrenzcatechins sowie Spuren des Esters fort. Die saure, beim Sieden klare Flüssigkeit trübt sich dann beim Abkühlen, und der Aldehyd setzt sich als kaum gelb gefärbtes Öl ab. Mittels Äther entzieht man ihn, trocknet die ätherische Lösung mit $CaCl_2$, destilliert im Vakuum und sammelt den unter 9 mm bei 138 bis 140° übergehenden Aldehyd. Ausbeute 36 g. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 107—109. — [2]) Daselbst, S. 297—298.

Ch. Moureu. Über das Glyoxaldibrenzcatechin [1]). — *Glyoxaldibrenzcatechin*, $C_6H_4O_2$–CH–CH–$O_2C_6H_4$, entsteht bei der Einwirkung von Tetrabromacetylen (1 Mol.) auf Brenzcatechin (2 Mol.) bei Gegenwart von Kali (4 Mol.) und etwas Wasser. Es kristallisiert aus Alkohol in kleinen, leichten Blättchen vom Schmelzp. 88 bis 89°. Beim 24 stündigen Erhitzen dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht neben Brenzcatechin ein Körper von der Formel $C_8H_8O_4$ (seideglänzende Blättchen vom Schmelzp. 130 bis 131°), die *Orthoxyphenoxyessigsäure*, welche bei der trockenen Destillation in ihr *inneres Anhydrid*, $C_8H_6O_3$, dicke, längliche Prismen vom Schmelzp. 54 bis 56°, übergeht. Wird dieses Anhydrid mit der zehnfachen Menge Wasser erhitzt, so erfolgt die Rückbildung der Orthoxyphenoxyessigsäure. *Se.*

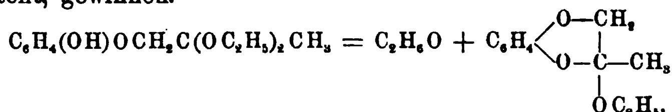
Ch. Moureu. Über den Monobrenzcatechinglyoxalaldehyd [2]). — Verfasser zeigt, daß der Monobrenzcatechinglyoxalaldehyd, $C_8H_6O_3 = C_6H_4{<}O_2{>}CH.CHO$, das erste Zwischenprodukt bei der Hydrolyse des Glyoxaldibrenzcatechins sein muß. Der erstgenannte Aldehyd muß nun bei weiterer Hydrolyse, ebenso wie das Glyoxaldibrenzcatechin, $C_6H_2O_2.CH.CH.O_2C_6H_4$, die *o-Oxyphenoxyessigsäure*, $C_8H_8O_4 = C_6H_4(OH)O.CH_2.COOH$, liefern. J. Hesse hat nun aus Dinatriumbrenzcatechin und Dichloracetal eine Verbindung $C_6H_4O_2.CH.CH(OC_2H_5)_2$ dargestellt, die als Diäthylacetal des obigen Aldehyds anzusehen ist. Durch Behandlung dieses Körpers mit verdünnter Schwefelsäure hat Hesse eine Verbindung von der Formel $C_8H_8O_4$, vom Schmelzp. 131°, erhalten, die er für ein trihydroxyliertes Cumaron hält, die aber nach den Untersuchungen des Verfassers die *Orthooxyphenoxyessigsäure* darstellt. *Tr.*

Ch. Moureu. Über das o-Oxyphenoxyaceton [3]). — Dasselbe erhält man, wenn man die im Wasserstoffstrom getrocknete Mononatriumverbindung des Brenzcatechins mit Monochloraceton behandelt, das mit Benzol verdünnt ist. Das Ganze wird dann im Wasserstoffstrom am Rückflußkühler 10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, indem man von Zeit zu Zeit schüttelt. Nach Abdestillieren des Benzols behandelt man die braune Masse behufs Entfernung des Chlornatriums mit Wasser, saugt das Unlösliche ab und kristallisiert es aus 20 proz. Alkohol um. Das *o-Oxyphenoxyaceton*, $C_9H_{10}O_3 = C_6H_4(OH)O.CH_2COCH_3$, bildet feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 98 bis 99°. Es siedet bei 46 mm

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 101—105. — [2]) Daselbst, S. 106—107. — [3]) Daselbst, S. 291—294; Compt. rend. 128, 433—435.

ohne Zersetzung bei 169 bis 170°, reagiert nicht mit Eisenchlorid und Natriumbisulfit, reduziert aber Silbernitrat. Sein *Essigäther*, $C_6H_4OCH_2COCH_3(OCOCH_3)$, bildet einen Sirup, der bei 19 mm bei 176 bis 180° destilliert. Das *Phenylhydrazon* schmilzt bei 113°, das *Oxim* bildet aus einer Mischung von Benzol und Ligroin kleine, bei 76 bis 77° schmelzende Prismen. Das nicht in reinem Zustande isolierte *Diäthylacetal*, $C_6H_4(OH)[OCH_2.C(OC_2H_5)_2CH_3]$, entsteht, wenn Orthoameisensäureäther auf das Orthoxyphenoxyaceton einwirkt. Man kann auch das *Methyläthoxyäthanbrenzcatechin*, $C_{11}H_{14}O_3$, das aus dem Diacetal durch Alkoholabspaltung entsteht, gewinnen.



Durch Einwirkung von Orthoxyphenoxyaceton auf das Chlorhydrat des Imidoameisensäureäthers erhält man eine bei 18 mm zwischen 130 und 145° übergehende Fraktion, die aus Methyläthoxyäthanbrenzcatechin und Orthoxyphenoxyaceton besteht und durch Wasserdampfdestillation vom Keton getrennt werden kann. Das Methyläthoxyäthanbrenzcatechin bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, das bei 15 mm bei 124 bis 125° siedet und bei 0° die Dichte 1,1271 besitzt. Erhitzt man es 24 Stunden mit verdünnnter Schwefelsäure, so erhält man weiße Nadeln von Orthophenoxyaceton. *Tr.*

Ludwig Ellon u. Co. in Charlottenburg. Verfahren zum gleichzeitigen Entwickeln und Fixieren des latenten photographischen Bildes. [D. R.-P. Nr. 105080] [1]). — Alkaliverbindungen des Brenzcatechins, gemischt mit Fixiermitteln (Natriumhyposulfit), ermöglichen ein *gleichzeitiges Entwickeln* und *Fixieren photographischer Silberbilder*. *Sd.*

Lyman F. Kebler. Holzteerkreosot [2]). — *Kreosot* ist ein Gemenge von ein- und zweiwertigen Phenolen. Vom ersteren enthält es hauptsächlich *Phenol*, *p-Kresol* und *Xylenol*, von letzteren (als Methylester) *Guajacol*, *Methylguajacol (Kreosol)*, *Dimethylguajacol* und *Propylguajacol (Cörulignol)*. In der qualitativen Zusammensetzung stimmen das Kreosot aus Eichenholzteer und wahrscheinlich auch die Kreosote aus Fichtenholzteer und den Teeren aus anderen Holzarten mit dem Buchenholzteerkreosot

[1]) Patentbl. 20, 819. — [2]) Pharm. J. 63, 453—454; Amer. J. Pharm. 71, 409—413.

überein. Für das spez. Gewicht des Kreosots sollte 1,080 bei 15° als untere Grenze festgesetzt werden, für den Siedep. 200 bis 220°. Zur *Bestimmung des Guajacols* werden 5 ccm Kreosot mit 50 ccm 20 proz. alkoholischer Kalilauge gemischt, die sich abscheidenden Kristalle getrocknet und durch Erwärmen mit 5 ccm 10 proz. Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen öligen Phenole werden mit Wasser gewaschen und hierauf mit 4 ccm konzentrirtem wässerigem Ammoniak behandelt, wodurch sie in eine harte, kristallinische Masse übergehen. Behandelt man letztere mit Benzin, so bleibt nur das Ammoniaksalz des Guajacols ungelöst zurück, aus welchem das Guajacol durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden und durch Benzin ausgeschüttelt wird. *Se.*

John L. Bridge and Wm. Conger Morgan. Die Äther des Isonitrosoguajacols in ihrer Beziehung zu der räumlichen Isomerie des Stickstoffs [1]. — *Isonitrosoguajacolbenzoyläther* bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Isonitrosoguajacols in Form von strohgelben Kristallen vom Schmelzp. 188°. Durch Einwirkung von Brom auf seine Lösung in Chloroform entsteht ein *Dibromid*, das eine gelblichweiße Masse vom Schmelzp. 153 bis 154° bildet und beim Erhitzen mit Alkohol *Monobromisonitrosoguajacolbenzoyläther* liefert. Letzterer bildet hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 178°. Isomere Modifikationen dieser Verbindungen konnten nicht dargestellt werden. *Se.*

H. Cousin. Über die Nitroguajacole [2]. — Beim vorsichtigen Eintragen einer Mischung von rauchender Salpetersäure (5 ccm) und Eisessigsäure (20 ccm) in die Lösung von 5 g Guajacol in 50 ccm Chloroform entsteht *4,6-Dinitroguajacol* [3], welches aus verdünntem Alkohol in feinen, goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 121 bis 122° kristallisiert. Das beim Kochen des Dinitrokörpers mit Essigsäureanhydrid entstehende Acetylderivat bildet hellgelbe, bei 114° schmelzende Prismen. — Durch Einwirkung von mit Essigsäure verdünnter rauchender Salpetersäure auf die Lösung von Acetylguajacol in Eisessigsäure entsteht *Mononitroacetylguajacol*, $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)(OCOCH_3)$, welches aus dem Reaktionsprodukte durch Wasser als feste Masse gefällt wird und aus Alkohol in feinen, fast weißen Nadeln vom Schmelzp. 100 bis 101° kristallisiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird diese Verbindung zu *4-Mononitroguajacol*, $C_7H_7(NO_2)O_2$ [4], verseift, welches durch

---

[1]) Amer. Chem. J. 22, 484—488. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 9, 276—278; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1726 ff. — [3]) JB. f. 1883, S. 915 (Herzig); Monatsh. Chem. 3, 825. — [4]) JB. f. 1897, S. 1922 f.; Ber. 30, 2444.

Wasser als gelbe, kristallinische Masse aus seiner Lösung in Schwefelsäure gefällt wird und aus verdünntem Alkohol in flachen, goldgelben Prismen vom Schmelzp. 104° kristallisiert. Mit Kali und Jodmethyl behandelt, liefert dieses Nitroguajacol das bei 95 bis 96° schmelzende *4-Nitroveratrol.* *Se.*

F. Hoffmann, La Roche u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung von kristallisierter p-Guajacolsulfosäure, sowie ihren Alkali- und Erdalkalisalzen. [D. R.-P. Nr. 105052][1]. — Man läßt auf p-Bromguajacol saure oder neutrale schwefligsaure Salze in einem passenden Verdünnungsmittel unter Druck einwirken. Die erhaltene *p-Guajacolsulfosäure* soll als Heilmittel gegen die Tuberkulose und zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. Sie bildet weiße, in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Äther, Chloroform, Benzol u. s. w. unlösliche Blättchen, welche bei 270° noch nicht schmelzen. Das Kalisalz ist in Wasser sehr leicht löslich. *Sd.*

R. von Schilling und D. Vorländer. Die elektrolytische Leitfähigkeit der Hydroresorcine und δ-Ketonsäuren[2]. — Bei der Vergleichung der ringförmigen, sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen mit den nicht ringförmigen Körpern ähnlicher Konstitution ergibt sich, daß allgemein durch Ringschließung die sauren Eigenschaften zunehmen. Durch Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit von Hydroresorcinen und δ-Ketonsäuren wurde versucht, zu ermitteln, um wieviel sich die Stärke der sauren Eigenschaften durch den Ringschluß vermehrt, und ferner, welche Säuren stärker sind, die Hydroresorcine als Oxyketone oder die δ-Ketonsäuren als Carbonsäuren. Es wurden für jede untersuchte Verbindung festgestellt: 1. Der Wert $10^{-3}\varphi$, wobei φ die Anzahl Cubikcentimeter der Lösung, welche das Grammäquivalentgewicht der Säure enthält, bedeutet; 2. der Wert Λ, das Mittel der gefundenen Äquivalent-Leitfähigkeit bei der angegebenen Verdünnung bezogen auf 1/Ohm. cm; 3. der Wert Λ_∞, das Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung; 4. der Wert 100α, der Dissoziationsgrad in Prozenten; $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$; 5. der Wert K, die mit 10^5 multiplizierte Dissoziationskonstante, berechnet nach der Ostwaldschen Formel: $K = \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)\varphi} \cdot 10^5 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} \cdot 10^5$. Sämtliche Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind für jeden Körper in

[1] Patentbl. 20, 811. — [2] Ann. Chem. 308, 184—202.

Form einer Tabelle zusammengestellt. Wegen des Inhalts dieser Tabellen muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden, nur die für *K* erhaltenen Werte sind nachstehend angegeben. — *γ-Acetbuttersäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$ (Siedep. 180° unter 20 mm Druck), durch Verseifung von *α*-Acetglutarsäureester mit Salzsäure erhalten; $K = 0{,}0022$. — *β-Methyl-γ-acetbuttersäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.COOH$, Siedep. 141° unter 15 mm Druck, durch etwa 40 stündiges Kochen von Methylhydroresorcin oder Methylhydroresorcylsäureester mit Barytwasser erhalten; $K = 0{,}0027$. — *β-Phenyl-γ-acetbuttersäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5)CH_2.COOH$, aus Phenylhydroresorcylsäureester und Barythydrat; $K = 0{,}0032$. — *β-Phenyl-γ-trimethacetbuttersäure*, $(CH_3)_3C.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.COOH$, aus Malonsäureester und Benzalpinakolin; $K = 0{,}0025$. — *Hydroresorcin*, dargestellt durch Kondensation von *γ*-Acetbuttersäureäthylester mit Natriumäthylat; $K = 0{,}00055$. — *Methylhydroresorcin*, erhalten durch 14 tägiges Stehenlassen des Natriumsalzes des Methylhydroresorcylsäureesters mit wässerig-alkoholischer Kalilauge; $K = 0{,}00057$. — *Dimethylhydroresorcin*, erhalten durch fünf- bis sechsstündiges Kochen von Dimethylhydroresorcylsäureester mit konzentrierter Alkalilauge; $K = 0{,}00071$. — *Phenylhydroresorcin*, $K = 0{,}0012$; *Furylhydroresorcin*, $K = 0{,}0015$. — *Methylhydroresorcylsäureäthylester*, $C_{10}H_{14}O_4$, Schmelzp. 89 bis 90°, aus Natriumacetessigester und Crotonsäureester; $K = 0{,}0037$. — *Dimethylhydroresorcylsäuremethylester*, $K = 0{,}0048$; *Phenylhydroresorcylsäureäthylester*, $K = 0{,}0061$; *Nitril der Phenylhydroresorcylsäure*, $K = 0{,}019$; *Nitril der Phenylmethylhydroresorcylsäure*, $K = 0{,}020$; *Acetylaceton*, $K = 0{,}0000047$. Letztere Verbindung ist ungefähr ebenso schwach sauer wie o-Kresol. — Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit von *δ*-Ketonsäuren und Hydroresorcinen ergibt sich, daß die Ketonsäuren etwa drei- bis fünfmal so stark sind, wie die ihnen nahestehenden Hydroresorcine. Es ist daher möglich, Hydroresorcine und Ketonsäuren durch Leitfähigkeitsbestimmung voneinander zu unterscheiden. Dagegen kann die Leitfähigkeit nicht dazu dienen, Hydroresorcylsäureester (Nitrile) von *δ*-Ketonsäuren und anderen Carbonsäuren zu unterscheiden. — Beim Vergleich der für das Hydroresorcin und das Acetylaceton erhaltenen Zahlen ergibt sich, daß durch die Ringschließung die sauren Eigenschaften des acyklischen Diketons ungefähr um das 100 fache vermehrt worden sind. — Durch den Eintritt eines Methyls ist die Konstante des Hydroresorcins ein wenig erhöht worden, das Eintreten eines Methyls bewirkt ein weiteres Anwachsen der sauren Eigenschaften. Phenyl und

Furyl erhöhen die sauren Eigenschaften in stärkerem Maße wie Methyl. *Se.*

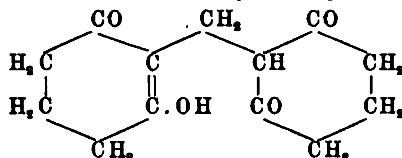
D. Vorländer. Hydrierte Derivate des Diphenyl- und Triphenylmethans [1]). — Die Abhandlung faßt die Ergebnisse der nachstehend besprochenen Experimentaluntersuchungen von D. Vorländer u. F. Kalkow [2]), sowie von D. Vorländer u. O. Strauß [3]) in übersichtlicher Weise zusammen. Hervorzuheben ist folgendes: Hydroresorcine (2 Mol.) vereinigen sich ohne Mitwirkung eines Kondensationsmittels mit Aldehyd (1 Mol.) unter Wasserabspaltung zu *Alkylidenbishydroresorcinen*, Verbindungen, welche meistens einbasische Säuren sind, mit Eisenchlorid Färbungen geben und Sodalösung nicht vollständig neutralisieren. So sind *Methylenbishydroresorcin*, *Methylenbismethylhydroresorcin*, *Methylenbisdimethylhydroresorcin*, *Methylenbisphenylhydroresorcin* und *Benzalbisdimethylhydroresorcin* in Ammoniak, Sodalösung und Alkalilauge leicht löslich, sowie in wässerig-alkoholischer Lösung titrierbar, *Benzalbisphenylhydroresorcin* ist in Alkalilauge löslich, wenig löslich in Sodalösung und kaum titrierbar, *Benzalbishydroresorcin* ist in Alkalilauge und Sodalösung wenig löslich. Die Methylenverbindungen verhalten sich wie Homologe; von den Benzalverbindungen scheint jede einer anderen Körperklasse anzugehören. — Die Alkylidenbishydroresorcine stehen den hydroxylierten Diphenyl- und Triphenylmethanderivaten nahe, sie liefern bei Einwirkung wasserentziehender Mittel (Essigsäureanhydrid, konzentrierte Schwefelsäure u. s. w.) farblose Anhydride: *Ketonderivate des Octohydroxanthens.* Diese Hydroxanthendione lassen sich durch Erhitzen mit Wasser oder durch Einwirkung von Alkalilauge in Alkylidenbishydroresorcine zurückverwandeln und durch Erhitzen mit Ammoniak in Hydroacridindione überführen. Diese Anhydride entstehen auch beim Erhitzen einer Mischung der Aldehyde und Hydroresorcine mit Eisessig im Wasserbade. — Beim Erhitzen der Alkylidenbishydroresorcine und der Hydroxanthendione mit alkoholischem Ammoniak entstehen *Ketonderivate des Dekahydroacridins (Dekahydroacridindione)*, gelbe, hoch schmelzende, schwach basische Substanzen. Dekahydroacridindion geht bei der Oxydation mit salpetriger Säure oder bei trockener Destillation in eine Ketonbase, vermutlich *Octohydroacridindion*, über. Beide Hydroacridindione liefern, mit Zinkstaub destilliert, *Acridin*, dagegen läßt sich auf dieselbe Weise aus *Phenyldekahydroacridin-*

---

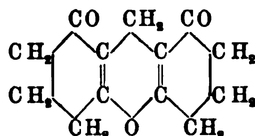
[1]) Ann. Chem. 309, 348—355. — [2]) Dieser JB., S. 1681 f. — [3]) Dieser JB., S. 1684 f.

dion das Phenylacridin nicht erhalten. — *Methylenbishydroresorcin* wird durch kochendes Barytwasser, durch kochende konzentrierte Sodalösung und beim längeren Stehen mit alkoholisch-wässeriger Kalilauge in zwei isomere, zweibasische Säuren von der Zusammensetzung $C_{13}H_{18}O_5$ gespalten. *Se.*

D. Vorländer und F. Kalkow. Die Formaldehydverbindung des Hydroresorcins [1]). — Zur Darstellung der Formaldehydverbindung des Hydroresorcins, des *Methylenbishydroresorcins*, $C_{13}H_{16}O_4$:



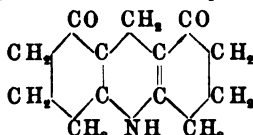
kann vom *Resorcin* ausgegangen werden. Dieses wird durch Kochen mit Natriumbicarbonatlösung im Kohlensäurestrom und Behandlung mit 2 bis 3 proz. Natriumamalgam in Hydroresorcin übergeführt. Das unveränderte Resorcin wird durch Ausschütteln mit Äther entfernt, die alkalische, das Hydroresorcin enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert, von dem ausgeschiedenen Harze abfiltriert und mit Formaldehydlösung versetzt. Das rohe Methylenbishydroresorcin fällt nach 24 Stunden als gelblicher Niederschlag aus, es kristallisiert aus Alkohol in weißen Kristallen (mitunter großen Tafeln oder Prismen) vom Schmelzp. 132°, welche sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, wenig in Petroleumäther und kochendem Wasser lösen, von Natriumcarbonat leicht aufgenommen und durch Einleiten von Kohlensäure aus der Lösung ihres Natriumsalzes teilweise gefällt werden. Das *Methylenbishydroresorcinnatrium*, $C_{13}H_{15}O_4Na + 2 H_2O$, entsteht beim Neutralisieren von Methylenbishydroresorcin in alkoholischer Lösung mit Natronlauge, es kristallisiert in Prismen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Das *Octohydroxanthendion (Anhydrid des Methylenbishydroresorcins)*, $C_{13}H_{14}O_3$:



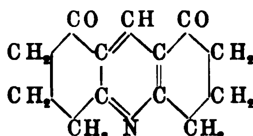
entsteht beim Kochen von Methylenbishydroresorcin (3 g) mit Essigsäureanhydrid (12 ccm), es kristallisiert aus kochendem

[1]) Ann. Chem. 309, 356—374.

Wasser in flachen, farblosen, in Alkohol, Aceton und Benzol löslichen, in Natronlauge unlöslichen Prismen vom Schmelzp. 163°, die durch vierstündiges Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 180° in *Methylenbishydroresorcin* zurückverwandelt werden. Aus Hydroxanthendion und salzsaurem Hydroxylamin bildet sich das gegen 300° schmelzende, mikrokristallinische *Oxim*, $C_{13}H_{17}N_3O_3$. — Läßt man Methylenbishydroresorcin oder Hydroxanthendion mit konzentriertem Ammoniak stehen, oder erhitzt man es mit diesem in Druckflaschen auf 100°, so entsteht *Dekahydroacridindion*, $C_{13}H_{15}NO_2$,



welches sich aus Alkohol in feinen, gelben, über 300° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln abscheidet und beim Erhitzen mit Zinkstaub (400 g auf 5 g der Verbindung) im Wasserstoffstrome zur Rotglut *Acridin* (Schmelzp. 106°) liefert. Bei sehr langsamer Einwirkung von Natriumnitritlösung auf die mit Eis gekühlte Lösung von Dekahydroacridindion in verdünnter Salzsäure entsteht *Octohydroacridindion*, $C_{13}H_{13}NO_2$,



welches beim fraktionierten Fällen des Rohproduktes mit Petroleumäther in weißen Nadeln vom Schmelzp. 140 bis 142° erhalten wird. Auch diese Verbindung liefert, mit Zinkstaub destilliert, *Acridin*. Eine ähnliche, wenn nicht die gleiche Ketonbase bildet sich bei der trockenen Destillation des Dekahydroacridindions. Die *Monoxime*, $C_{13}H_{14}N_2O_2$, beider Körper schmelzen unter Zersetzung gegen 250 bezw. 280°. — Wird Methylenbishydroresorcin mit Barytwasser 20 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entsteht das Baryumsalz einer *Säure*, $C_{13}H_{18}O_5$, welche beim langsamen Abdunsten ihrer ätherischen Lösung in Blättchen kristallisiert, bei etwa 77° schmilzt und Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung sofort reduziert. Ihr *Baryumsalz*, $C_{13}H_{16}O_5Ba$, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt, das *Silbersalz*, $C_{13}H_{16}O_5Ag_2$, ist ein voluminöser, weißer, das *Bleisalz* ein weißer, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Aus dem Baryumsalz und salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung bildet sich die

zweibasische *Oximsäure*, $C_{13}H_{19}O_5N$, welche aus kochendem Wasser in weißen, abgeflachten Nadeln oder schmalen, gegen 159° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen kristallisiert. Die *Semicarbazonsäure*, $C_{14}H_{21}N_3O_5$, entsteht beim Vermischen wässeriger Lösungen des Baryumsalzes und salzsauren Semicarbazids, sie kristallisiert aus einer kochenden Mischung von Alkohol und Wasser (1 : 1) in farblosen, flachen, bei 218° unter Gasentwickelung schmelzenden Nadeln. — Bei zweimonatlichem Stehenlassen des Methylenbishydroresorcins mit Kalilauge und Alkohol bei Zimmertemperatur entsteht eine aus Wasser in kurzen, dicken Prismen kristallisierende zweibasische Säure, welche im wasserfreien Zustande ebenfalls die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_5$ hat, bei etwa 67° schmilzt und 1 Mol. Kristallwasser enthält, welches sie im Vakuum verliert. Von der durch Kochen mit Barytwasser erhaltenen Säure unterscheidet sie sich auch dadurch, daß ihre wässerige Lösung durch Eisenchlorid bräunlich gefärbt wird und daß sie in Äther wenig löslich ist. Ihr *Semicarbazon*, flache Nadeln, schmilzt bei 218°. — *Homologe des Methylenbishydroresorcins* [1]: *Methylenbismethylhydroresorcin*, $C_{15}H_{20}O_4$, aus Formaldehyd und Methylhydroresorcin. Weiße Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid braun gefärbt wird; Schmelzp. 152°. — *Methylenbisdimethylhydroresorcin*, $C_{17}H_{24}O_4$, wegen seiner Schwerlöslichkeit zum Nachweis des *Formaldehyds* geeignet; Schmelzp. 187 bis 188°. — *Methylenbisphenylhydroresorcin*, $C_{25}H_{24}O_4$, aus Phenylhydroresorcin und Formaldehyd, voluminöser, aus feinen, weißen Nadeln bestehender Niederschlag; Schmelzp. etwa 212°. — *Diphenyloctohydroxanthendion*, $C_{25}H_{22}O_3$, beim Erhitzen der vorigen Verbindung mit Eisessig entstehend. Lange Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226°. — *Tetramethyloctohydroxanthendion*, $C_{17}H_{22}O_3$, entsteht beim achtstündigen Erhitzen von Methylenbisdimethylhydroresorcin mit konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, es scheidet sich aus Alkohol in prismatischen Kristallen vom Schmelzp. 271° ab, seine wässerig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — *Pentamethyloctohydroxanthendion*, $C_{18}H_{24}O_3$, aus Acetaldehyd (0,8 g), Dimethylhydroresorcin (5 g) und Eisessig (10 ccm). Farblose Tafeln oder sechsseitige Blättchen. Schmelzp. 174°. — *Äthyltetramethyloctohydroxanthendion*, $C_{16}H_{20}O_3$, aus Propionaldehyd, Dimethylhydroresorcin und Eisessig. Prismatische Kristalle; Schmelzp.

[1] Wegen der Konstitutionsformeln der nachstehenden Verbindungen, welche der Formel des Methylenbishydroresorcins entsprechen, sei auf die Originalabhandlung (l. c. S. 370—374) verwiesen.

139°. — *Hexamethyloctohydroxanthendion*, $C_{19}H_{26}O_3$, läßt sich durch etwa 40stündiges Erhitzen von Dimethylhydroresorcin (5 g), Aceton (20 ccm), Eisessig (20 ccm) und Essigsäureanhydrid (4 ccm) im Rohr auf 100° erhalten. Große, tafelige, in Alkalilauge unlösliche Kristalle; Schmelzp. 245°. Beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 100° bleibt der Körper unverändert. — Die acht beschriebenen Abkömmlinge des Methylenbishydroresorcins werden aus Alkohol umkristallisiert. *Se.*

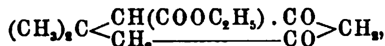
D. Vorländer und O. Strauß. Verbindungen der Hydroresorcine mit aromatischen Aldehyden [1]). — *Benzalbishydroresorcin*, $C_{19}H_{20}O_4$ [2]), scheidet sich aus einer Lösung von 30 g Hydroresorcin und 15 g Benzaldehyd in 290 ccm wässerigem Alkohol (90 ccm Alkohol, 200 ccm Wasser) nach ein- bis zweitägigem Stehen ab. Es kristallisiert aus kochendem Weingeist in farblosen, schmalen Blättchen, die gegen 208° unter Zersetzung schmelzen und in Alkohol, Chloroform, sowie in Eisessig löslich, in Alkalilauge und Sodalösung wenig löslich sind. — Beim Erwärmen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid geht die Verbindung in *Phenyloctohydroxanthendion*, $C_{19}H_{18}O_3$, über, welches aus kochendem absolutem Alkohol in glänzenden, bei 255° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Dieselbe Verbindung kann auch direkt durch Erhitzen von Hydroresorcin, Benzaldehyd und Eisessig im Wasserbade hergestellt werden. Auf dieselbe Weise entsteht *p-Nitrophenyloctohydroxanthendion*, $C_{19}H_{17}O_5N$ (Nadeln vom Schmelzp. 246°), aus p-Nitrobenzaldehyd, Hydroresorcin und Eisessig. — *Phenyldekahydroacridindion*, $C_{19}H_{19}NO_2$, bildet sich bei 12- bis 14stündigem Erhitzen des Phenylhydroxanthendions mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 125° im Rohre als eine gelbe, kristallinische Masse, welche aus kochendem Eisessig umkristallisiert werden kann und bei 310° noch nicht schmilzt. Mit Zinkstaub (400 g auf 5 g Substanz) im Wasserstoffstrome destilliert, läßt sich aus dieser Verbindung nur *Acridin* (Schmelzp. 107°), kein *Phenylacridin*, erhalten. Letzteres zerfällt, wie durch einen besonderen Versuch nachgewiesen wurde, bei der Destillation mit Zinkstaub in *Acridin* und *Benzol*. — *Benzalbisdimethylhydroresorcin*, $C_{23}H_{28}O_4$, scheidet sich während des zweiwöchentlichen Stehens einer Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin und 3,3 g Benzaldehyd in 60 ccm absolutem Alkohol in prismatischen, gegen 193° schmelzenden Tafeln aus. — *Phenyltetramethyloctohydroxanthendion*,

---

[1]) Ann. Chem. 309, 375—383. — [2]) Wegen der Konstitutionsformeln dieser und der nachstehenden Verbindungen vergl. die Originalabhandlung.

$C_{23}H_{26}O_3$ (Schmelzp. 200°), entsteht beim Erwärmen der vorigen Verbindung mit Eisessig oder direkt bei mehrstündigem Erhitzen von Dimethylhydroresorcin, Benzaldehyd und Eisessig im Wasserbade. — Zur Gewinnung von *Benzalbisphenylhydroresorcin*, $C_{31}H_{28}O_4$, werden 15 g Phenylhydroresorcin, 6 g Benzaldehyd und 100 ccm absoluter Alkohol bis zur Lösung auf 80 bis 85° erwärmt. Nach etwa 8 bis 14 Tagen scheidet sich das Benzalderivat kristallinisch ab, es schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei etwa 125° unter Wasserabspaltung und teilweisem Übergange in *Triphenyloctohydroxanthendion*, farblose, feine Nadeln vom Schmelzp. 230°, welches sich auch durch etwa sechsstündiges Erhitzen von Benzaldehyd, Phenylhydroresorcin und Eisessig oder Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhalten läßt. Die Verbindung ist identisch mit dem *Benzalphenylhydroresorcin* von Vorländer und Erig[1]), sie geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 100° in *Triphenyldekahydroacridindion*, $C_{31}H_{27}NO_2$, über. Dieser Körper wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser als gelbbrauner Niederschlag gefällt, er löst sich u. a. in kochendem Eisessig mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. *Se.*

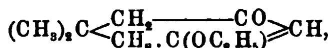
Arthur William Crossley. Einige Abkömmlinge des Dimethyldihydroresorcins[2]). — *Äthyldimethyldihydroresorcin*,



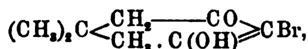
entsteht aus dem Natriumsalz der Äthylmalonsäure und Mesityloxyd in Form farbloser Kristalle vom Schmelzp. 78,5 bis 79°. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf diese Verbindung bildet sich *Dimethyldihydroresorcin*,



nadelförmige Kristalle vom Schmelzp. 148,5°, die nach W. J. Pope, der sie kristallographisch untersuchte, dem monoklinen Systeme angehören. *Dimethyldihydroresorcinäthyläther*,



bildet durchscheinende, glänzende Prismen, die bei 59,5 bis 60° schmelzen und bei 252° sieden. *Bromdimethyldihydroresorcin*,



[1]) JB. f. 1897, S. 2055 ff.; Ann. Chem. 294, 310. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 771—778.

kristallisiert in weißen, glitzernden Blättchen vom Schmelzp. 173 bis 173,5°. Beim Trocknen verliert es 1 Mol. Wasser und zersetzt sich dann bei 143 bis 144°. Läßt man auf Dimethyldihydroresorcin Bromwasserstoff in eisessigsaurer Lösung einwirken, so entsteht *Bromdimethyltetrahydroresorcin*,



breite, durchscheinende, rhombische Platten, welche bei 168 bis 169° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Oxydation von Dimethyldihydroresorcin mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht *ββ-Dimethylglutarsäureanhydrid*, lange, flache Nadeln vom Schmelzp. 124 bis 125°[1]).
Se.

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoacetylresorcin. [D. R.-P. Nr. 103857][2]). — *Resorcin* wird unter Vermeidung starker Erwärmung mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid behandelt. Das erhaltene Produkt hat den Schmelzp. 283° und ist in Alkalien löslich. Natronlauge verseift es. Es soll besonders zu dermatologischer Anwendung geeignet sein. *Sd.*

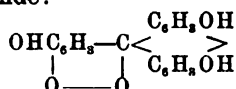
John Theodore Hewitt und Arthur Ernest Pitt. Die Kondensation von Oxalsäure und Resorcin[3]). — Wird Resorcin (2 Mol.) mit Oxalsäure (1 Mol.) und Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 fünf Stunden lang auf 120° erhitzt, so bildet sich eine *Säure* von der Formel $C_{20}H_{14}O_7$, welche in Anilin und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Chloroform, Benzol und seinen Homologen, sowie in Nitrobenzol schwer löslich, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther unlöslich ist. Durch Erhitzen der Säure mit verdünnten Lösungen von Alkalicarbonaten wurden verschiedene Alkalisalze dargestellt; aus dem Natriumsalz und Metallsalzlösungen mehrere Metallsalze. Beim Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid, bezw. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, bilden sich eine *Triacetylverbindung des Lactons der Säure*, $C_{20}H_9O_6(COCH_3)_3$, und eine *Triacetylverbindung* der Säure, $C_{20}H_{11}O_7(COCH_3)_3$, je nachdem Feuchtigkeit ausgeschlossen wird oder nicht. Wird bei der Acetylierung der Säure Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Essigsäure angewandt, so entsteht eine *Acetylverbindung des Lactons* von der Formel $C_{20}H_{10}O_6(COCH_3)_4$. Wird die Säure mit Benzoylchlorid erhitzt, so bildet

---

[1]) W. H. Perkin jun., JB. f. 1896, S. 715. — [2]) Patentbl. 20, 552. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 518—527.

sich eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_7O_5(C_7H_5O)$. Bei vorsichtiger Nitrierung der Säure entsteht eine *Dinitroverbindung* derselben, $C_{20}H_{10}O_6(NO_2)_2$, aus der bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid ein *Triacetyldinitrolacton*, $C_{20}H_7O_6(NO_2)_2(COCH_3)_3$, der Säure entsteht. Bei der Bromierung erhält man ein *Tetrabromprodukt*, $C_{20}H_{10}Br_4O_7$. Der Säure $C_{20}H_{14}O_7$ kommt nach diesen Reaktionen vielleicht die Formel $[O=C_{13}H_9(OH)_4]\equiv C-COOH$ zu. *Se.*

G. v. Georgievics. Über die aus Oxalsäure und Resorcin entstehenden Farbstoffe [1]). — Beim Erhitzen eines Gemenges von Oxalsäure und Resorcin auf 140° bildet sich ein Farbstoff, der durch Auflösen des Reaktionsgemisches in Sodalösung und Ausfällen mit Salzsäure isoliert und durch Ausfällen aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser als gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_{19}H_{12}O_6$ rein gewonnen werden kann. Seine Konstitution ist vielleicht die folgende:



Verfasser stellte zwei Acetylderivate vom Zersetzungsp. 180 bis 182°, bezw. 270° dar, welche *Di-* oder *Triacetylverbindungen* sein können. Aus alkoholischer Lösung fällt Brom die in Chloroform lösliche *Tetrabromverbindung* $C_{19}H_8Br_4O_6$. Natronlauge spaltet Resorcin ab und liefert einen braunen, amorphen Farbstoff von der Zusammensetzung des Dioxyxanthons, $C_{13}H_8O_4$, Destillation mit Zinkstaub führt zum Methylendiphenylenoxyd. — Diäthyl-m-amidophenol reagiert gleichfalls mit Oxalsäure unter Bildung von Farbstoffen. *Gthr.*

Lumière frères und Seyewetz. Über die entwickelnden (révélatrices) Eigenschaften einer neuen Verbindung von Hydrochinon und Paraphenylendiamin [2]). — *Hydrochinon* und *p-Phenylendiamin* vereinigen sich direkt zu einer *Verbindung*, $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_4(NH_2)_2$, weißen Schuppen, welche gegen 194 bis 195° schmelzen und sich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig, leichter in heißem Wasser, sowie in Aceton auflösen. Von Alkalien und Säuren werden sie leicht aufgenommen und beim Erhitzen dieser Lösungen in ihre Komponenten gespalten. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Verbindung tiefblau mit

---

[1]) Mitt. Technol. Gew.-Mus. Wien [2] 8, 364—370; Ref. Chem. Centr. 70, I, 254. — [2]) Monit. scientif. [4] 13, I, 168—169.

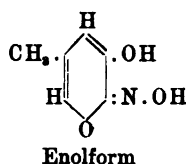
schnellem Umschlag in tiefrot, überschüssiges Eisenchlorid führt sie in Chinon über. Die Anwendung des neuen Körpers als Entwickler in wässeriger Lösung, sowie unter Zusatz von Alkalicarbonat, Trinatriumphosphat, Aceton, Ätzlithium und Natriumsulfit wird beschrieben und folgende Vorschrift für die Verwendung dieses Entwicklers empfohlen: Wasser 1000 ccm, wasserfreies Natriumsulfit 15 g, Hydrochinon-Paraphenylendiamin 5 g[1]), Ätzlithium 3 g. Durch Zusatz von Bromkalium können die entwickelnden Eigenschaften dieser Lösung aufgehoben werden. *Se.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monomethyl- bezw. Monoäthyläther des Homobrenzcatechins. [D. R.-P. Nr. 103416][2]). — Das o-Anisidin des Patentes Nr. 95339 wird durch die entsprechenden Homologen der Amidophenoläther ersetzt. Auch Amidonaphtoläther können verwendet werden und liefern die entsprechenden *Oxyäther.* *Sd.*

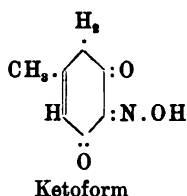
Ferdinand Henrich. Über die Konstitution des Mononitrosoorcins[3]). — Das *Mononitrosoorcin* ist nicht, wie früher[4]) angenommen, das Oxim eines Oxy-p-toluchinons, sondern es leitet sich von einem Oxy-o-toluchinon ab. Das Reduktionsprodukt des Nitrosoorcinmonomethyläthers, der Amidoorcinmonomethyläther, liefert nämlich mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat von der Formel, $CH_3CO.NH.C_7H_5(OH).OCH_3$, welches aus verdünntem Alkohol in Nädelchen vom Schmelzp. 156 bis 157° kristallisiert und bei der trockenen Destillation unter Abspaltung von Essigsäure in einen Anhydrokörper, das *Methoxy-μ-methyltoluoxazol*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3O}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{O}{>}C.CH_3$, übergeht. Diese Verbindung, deren Entstehung die benachbarte Stellung der Hydroxyl- und der Amidogruppe im Benzolkern des Ausgangsmaterials voraussetzt, scheidet sich aus Alkohol in weißen Kriställchen vom Schmelzp. 71,5 bis 72° ab, sie zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck in salzsaures Amidoorcin, Methylchlorid und Essigsäure. — Der Amidoorcinmonomethyläther gleicht in seinen Reaktionen auffallend dem von Kietaibl[5]) als o-Amidophenol charakterisierten Amidoresorcinmonoäthyläther. — Den beiden Modifikationen des Mononitrosoorcins kommen folgende Formeln zu:

---

[1]) Von den Verfassern „Hydramin" genannt. — [2]) Patentbl. 20, 445. — [3]) Ber. 32, 3419—3424. — [4]) JB. f. 1897, S. 1926—1930; Monatsh. Chem. 18, 142. — [5]) JB. f. 1898, S. 1731; Monatsh. Chem. 19, 536—556.



Enolform



Ketoform

Der o-Nitrosoresorcinmonoäthyläther Kietaibls[1]) existiert, ebenso wie das Mononitrosoorcin, in zwei Modifikationen; dunkelgrünen Kristallen und goldglänzenden Blättchen. Die grünen Kristalle gehen bei etwa 120° in die gelben über. — Den Schluß der Abhandlung bildet eine Prioritätsreklamation, welche sich auf den Schluß einer Mitteilung von Farmer und Hantzsch[2]) über „α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren" bezieht. *Se.*

E. Merck in Darmstadt. Verfahren zur Darstellung monomolekularer Säurederivate des Eugenols oder Isoeugenols. [D. R.-P. Nr. 103581][3]). — *Eugenol* und *Isoeugenol* werden bei Gegenwart von Kondensationsmitteln (konzentrierte Schwefelsäure, Natriumacetat, Chlorzink, Säurechloride u. s. w.) durch Säureanhydride glatt in der Kälte in die entsprechenden *Säurederivate* übergeführt. Die erhaltenen Verbindungen sind monomolekular und zeigen, soweit Angaben in der Literatur vorliegen, mit denselben volle Übereinstimmung. *Sd.*

A. Angeli. Über einige ungesättigte Nitroverbindungen[4]). — Eine vom Verfasser schon früher aus der *Nitrosoverbindung des Isosafrols* erhaltene *Nitroverbindung* von der wahrscheinlichen Formel $(CH_2O_2).C_6H_3.CH = C(NO_2).CH_3$ wurde auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft, mit welchem sie aber nicht reagierte. Dagegen ist sie fähig, Salze zu bilden, wie folgender Versuch zeigt. Die ursprünglich tief gelb gefärbte Verbindung löst sich mit etwas Alkohol und Ätzkali zu einer farblosen Flüssigkeit, die auch beim Verdünnen mit Wasser farblos bleibt. Beim Ansäuern mit etwas Essigsäure fällt ein weißer Niederschlag aus, welcher mit Eisenchlorid eine rote Färbung gibt, sich aber schnell unter Gelbfärbung in die ursprüngliche Substanz vom Schmelzp. 98° zurückverwandelt und alsdann durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. An dieser Umwandlung ist wahrscheinlich ein mit einem benachbarten Kohlenstoffatom verbundenes Wasserstoffatom beteiligt. *Se.*

---

[1]) JB. f. 1898, S. 1731; Monatsh. Chem. 19, 536—556. — [2]) Ber. 32, 3101—3109. — [3]) Patentbl. 20, 519. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. 8, 398—400; Gazz chim. ital. 29, I, 275—277.

A. Hirsch. Über das Verhalten der Eisensalze zu Pyrogallol [1]). — Mineralsaure Ferrisalze geben mit Pyrogallollösung eine amethystblaue Färbung, die schnell in rotbraun umschlägt. Alkalizusatz, Zinkoxyd und Baryumcarbonat stellen die blaue Färbung wieder her, ein Überschuß an Mineralsäure färbt rotbraun. Die rotbraune Färbung beruht auf der Einwirkung der gleichzeitig eingeführten Mineralsäuren, denn Ferrisalze organischer Säuren geben blauviolette Färbungen, die durch Mineralsäuren in braun umschlagen. Eine durch Eisenchlorid rotbraun gefärbte Pyrogallollösung läßt sich zur Erkennung schwach alkalischer Reaktion (Brucin) benutzen. Mit reinen Ferrosalzen entsteht eine Blaufärbung nur bei gleichzeitiger Einwirkung sehr verdünnter Alkalilauge. *Gthr.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Monoacetylpyrogallol. [D. R.-P. Nr. 104663] [2]). — *Monoacetylpyrogallol* wird gewonnen entweder durch Behandeln von Pyrogallol mit molekularen Mengen von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und Abdestillieren des Lösungsmittels, oder durch Behandeln von Pyrogallol mit einem Überschuß des Acetylierungsmittels, Abscheiden des Triacetats und Extraktion der monoacetylierten Verbindung. Letztere ist ein im Vakuum unzersetzt (bei 90 mm Quecksilberdruck bei 220°) siedender Sirup, welcher bei längerem Stehen oder durch Behandeln mit etwas Alkohol und Wasser Kristalle absetzt. Der in Wasser, Aceton, Alkohol, Äther u. s. w. leicht, in Ligroin, Benzol und Homologen schwer lösliche Körper soll in der Dermatologie und Photographie Verwendung finden. *Sd.*

Knoll u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Triacetylpyrogallol. [D. R.-P. Nr. 105240] [3]). — Durch Erhitzen von Pyrogallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man ein schneeweißes Präparat vom Schmelzp. 165° in quantitativer Ausbeute. Das *Triacetylpyrogallol* soll in der Dermatologie als Heilmittel Verwendung finden. *Sd.*

L. Różycki. Über das tertiäre Dibutylpyrogallol [4]). — Eisenchlorid (2 g) wirkt auf eine warme Lösung von Pyrogallol (12 g) in tertiärem Butylchlorid (37 g) sehr energisch unter Entwickelung von viel Salzsäure ein. Die sich beim Eingießen des Reaktionsproduktes in viel Wasser bei 0° abscheidende kristallinische Substanz wurde ihrer Lösung in Benzol durch Schütteln mit Wasser

---

[1]) Pharm. Zeitg. 44, 205. — [2]) Patentbl. 20, 711. — [3]) Daselbst, S. 850. — [4]) Ber. 32, 2428—2429.

entzogen und durch Umkristallisieren aus Ligroin gereinigt. Das so erhaltene *tertiäre Dibutylpyrogallol*, $C_6H(C_4H_9)_2(OH)_3$, bildet schneeweiße Kristallnadeln vom Schmelzp. 119°, aus denen durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat der kristallinische *Dibutylpyrogalloltriacetylester*, $C_6H(C_4H_9)_2(O.COCH_3)_3$, vom Schmelzp. 163° entsteht. *Se.*

G. v. Georgievics. Über die Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol[1]). — Aus dem Reaktionsprodukte, welches beim Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Pyrogallol mit geschmolzenem Chlorzink entsteht, lassen sich zwei Körper isolieren, das *Pyrogallolsuccineïn* und das *Digallacyl*. — *Pyrogallolsuccineïn*, $CO-CH_2-CH_2-C[C_6H_2(OH)_3]_2$ (CO und C durch O verbunden), bildet sich beim mehrstündigen Erhitzen von 10 g Bernsteinsäureanhydrid mit 20 g Pyrogallol und 8 bis 10 g Chlorzink auf etwa 170°. Der von den gleichzeitig entstehenden Farbstoffen getrennte Körper wird durch Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure in sein *Sulfat* — dunkelstahlblaue, glitzernde Kristalle — übergeführt und aus diesem das reine Pyrogallolsuccineïn, ein rotbraunes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, durch Wasser abgeschieden. Mit Alkohol und etwas konzentrierter Salzsäure gekocht, geht es unter Aufnahme von 1 Mol. Salzsäure in sein *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{14}O_8.HCl$, metallisch glänzende Kriställchen, über. — Zur Darstellung des *Digallacyls*, $C_6H_2(OH)_3-CO-CH_2-CH_2-CO-C_6H_2(OH)_3$, werden Bernsteinsäureanhydrid (10 g) und Pyrogallol (20 g) 10 bis 20 Minuten auf etwa 150° erhitzt und dann etwa 8 g Chlorzink zugesetzt. Das sich aus der Lösung der Schmelze in kochendem Wasser und etwas Salzsäure beim längeren Stehenlassen abscheidende Digallacyl wird durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol und Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel, von dem es sehr schwer aufgenommen wird, gereinigt. Es kristallisiert dann in feinen, glänzenden Nädelchen, aus Eisessig in silberglänzenden Kriställchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die bei gelindem Erhitzen infolge einer Oxydation in ein intensives Violett umschlägt. Mehrere Stunden mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert das Digallacyl eine *Hexaacetylverbindung*, $C_{16}H_8(C_2H_3O)_6O_8$, welche aus ihrer heißen Lösung in Eisessig durch Versetzen mit Alkohol in mikroskopisch kleinen Prismen vom Schmelzp. 170 bis 171° gewonnen werden kann. *Digallacylosazon*, $C_{28}H_{26}N_4O_6$, bildet sich beim

[1]) Monatsh. Chem. 20, 450—460; Wien. Akad. Ber. 108, II, 184—194.

Kochen von Digallacyl mit Phenylhydrazin und Alkohol, es kristallisiert aus letzterem in büschelförmig gruppierten, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die sich bei 206 bis 207° zersetzen und 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. *Se.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Triacetaten der Oxyhydrochinone. [D. R.-P. Nr. 101607][1]). — Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chinone in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhält man in vorzüglicher Ausbeute *Triacetate der Oxyhydrochinone.* Die Abscheidung der neuen Verbindungen aus der Reaktionsmasse geschieht durch Eingießen derselben in Wasser, wobei sich das Triacetat als rasch erstarrendes Öl abscheidet. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Phloroglucin. [D. R.-P. Nr. 102358][2]). — *Phloroglucin* kann auf einfache Weise erhalten werden durch Erhitzen von 1, 3, 5-Triamidobenzol oder dessen mineralsauren Salzen oder 1, 2, 4, 6-Triamidobenzoësäure mit Wasser auf 100°. *Sd.*

Leopold Cassella u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Homologen des Phloroglucins. [D. R.-P. Nr. 103683][3]). — An Stelle der Salze des Triamidobenzols des Patentes Nr. 102358[4]) werden mineralsaure Salze des 1-Methyl-2, 4, 6-triamidobenzols, des 1, 3-Dimethyl-2, 4, 6-triamidobenzols und des 1, 3, 5-Trimethyl-2, 4, 6-triamidobenzols durch Erhitzen mit Wasser auf ungefähr 100° in die entsprechenden *Oxyverbindungen des Phloroglucins (1-Methyl-2, 4, 6-trioxybenzol* u. s. w.) übergeführt. *Sd.*

H. Weidel (†) und J. Pollak. Zur Kenntnis der Nitrosoderivate der Phloroglucinäther[5]). — Zur Darstellung von *Phloroglucin* in größerem Maßstabe empfiehlt es sich, das Chlorzinndoppelsalz des salzsauren Triamidobenzols, $C_6H_3(NH_2.HCl)_3(SnCl_2)_3$, in einem emaillierten Topfe direkt 20 Stunden lang mit Natronlauge zu kochen; Ausbeute etwa 90 Proz. — *Phloroglucinmonomethyläther* entsteht neben Phloroglucindimethyläther bei $1^1/_2$- bis 2 tägigem Stehenlassen einer Lösung von Phloroglucin in mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol. Das unveränderte Phloroglucin wird durch Kaliumcarbonat in phloroglucincarbonsaures Kalium übergeführt, der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgeschüttelt und der nach Entfernung

[1]) Patentbl. 20, 168. — [2]) Daselbst, S. 319. — [3]) Daselbst, S. 500. — [4]) Vergl. das vorangehende Referat. — [5]) Wien. Akad. Ber. 108, II, 658—678; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1737 ff.

des Äthers erhaltene honiggelbe Sirup in kochendem, trockenem Benzol gelöst. Diese Lösung enthält die beiden Methyläther, der Monomethyläther kann ihr durch Schütteln mit Wasser entzogen werden, er siedet unter 16 mm Druck bei 213°, das Destillat erstarrt zu einer gelblichweißen, blätterigen Kristallmasse vom Schmelzp. 75 bis 78°, welche in Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich ist; Ausbeute 15 Proz. Der Phloroglucindimethyläther (etwa 60 Proz. der theoretischen Menge) bleibt in der Benzollösung zurück. — *Dinitrosophloroglucinmonomethyläther* entsteht bei der Einwirkung einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit auf die alkoholische, mit Eisessig versetzte Lösung des Phloroglucinmonomethyläthers, wobei die Temperatur der Lösung nie über — 6° steigen darf. Das sich ausscheidende feinpulverige, kristallisierte, braunviolette Kaliumsalz der Dinitrosoverbindung wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die erhaltene gelb gefärbte Masse in warmem Essigäther gelöst und durch Xylol gefällt. Der so erhaltene Dinitrosophloroglucinmonomethyläther bildet rötlichgelb gefärbte Kristalle, die in warmem Alkohol, sowie in Wasser löslich sind und sich bei 156° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen. Das *Kaliumsalz*, $C_7H_5N_2O_5K$, der Dinitrosoverbindung ist ein aus mikroskopischen, fahlgelben Nadeln bestehender Niederschlag. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Nitrosoprodukt in *salzsaures 2,4-Diamido-3,5-dioxyanisol*, farblose, nadelförmige, sehr luftempfindliche Kristalle, übergeführt, welche beim Erwärmen mit einem großen Überschusse von Essigsäureanhydrid auf 100° die *Acetylverbindung*, $C_6H(OCH_3)(O.COCH_3)_2[N.(COCH_3)_2]_2$, kleine, schwach glänzende, in Benzol fast unlösliche Kristallnadeln vom Schmelzp. 169°, liefern. — Durch Einwirkung einer Kaliumnitritlösung auf die alkoholische, mit Eisessig versetzte Lösung des Phloroglucindimethyläthers bei etwa 50 bis 60° entsteht ein Gemisch von roten und gelben Kristallen, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser, in dem sich die gelben Kristalle leichter als die roten lösen, getrennt werden können. Man erhält so zwei isomere Chinonoxime, das rote *3,5-Dimethoxy-o-chinon-2-monoxim* in größerer und das gelbe *3,5-Dimethoxy-p-chinon-4-monoxim* in geringerer Menge. Erstere Verbindung, $C_6H_2(OCH_3)_2(NOH)O$, ist in Wasser und Essigäther auch beim Kochen nur sehr schwer löslich, sie scheidet sich aus Alkohol oder Essigäther in dunkelroten, glänzenden Kristallblättchen vom Schmelzp. 175 bis 176° ab und liefert beim Reduzieren ihrer wässerig-alkoholischen Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure das *3,5-Dimethoxy-2-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OCH_3)_2.OH.NH_2.HCl$, feine,

fast farblose, bei 205 bis 206° schmelzende Nadeln, welche beim Erwärmen mit Harnstoff auf 150 bis 185° unter Ammoniakentwickelung in *3,5-Dimethoxycarbonyl-2-amidophenol*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NH-CO-O)$, feine Nadeln vom Schmelzp. 210 bis 211°, übergehen. Das *3,5-Dimethoxy-p-chinon-4-monoxim*, $C_6H_2(OCH_3)_2(NOH)O$, scheidet sich aus Essigäther in feinen, gelben, verfilzten Nadeln ab, die in Alkohol und Äther wenig löslich sind und bei 222° schmelzen. Zinnchlorür reduziert eine mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung dieser Verbindung zu *3,5-Dimethoxy-4-amidophenolchlorhydrat*, $C_6H_2(OCH_3)_2OH . NH_2 . HCl + H_2O$, schneeweißen, seideglänzenden, feinen Nadeln, welche bei 171 bis 173° unter Zersetzung schmelzen und durch sublimiertes Eisenchlorid leicht zu *3,5-Dimethoxychinon*, gelben Nadeln vom Schmelzp. 249 bis 251°, oxydiert werden, woraus sich für das erwähnte Amidophenol die Parastellung der Amidogruppe zum Hydroxylreste ergibt. — Auch das früher[1]) beschriebene 3,5-Diäthoxy-4-amidophenolchlorhydrat liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid das noch unbekannte *3,5-Diäthoxychinon*, welches aus Chloroform in gelben Nadeln vom Schmelzp. 118 bis 122° kristallisiert und, wie das 3,5-Dimethoxychinon, mit konzentrierter Schwefelsäure eine charakteristische Rotfärbung gibt. *Se.*

H. Weidel (†) und J. Pollak. Über die Nitrosierung des Methylphloroglucins[2]). — *Dinitrosomethylphloroglucin*, $C_6 . CH_3(NO)_2(OH)_3 + H_2O$, bildet sich beim Versetzen einer mit Eisessig angesäuerten, alkoholischen Lösung von Methylphloroglucin mit einer wässerigen Lösung von Kaliumnitrit, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigen darf. Es scheidet sich zunächst das schön kristallisierende *Dinitrosomethylphloroglucinkalium*, $C_6 . CH_3(NO)_2(OH)_2OK + H_2O$, ab, welches aus siedendem Alkohol beim Abkühlen in glänzenden, dünnen, kupferrot gefärbten Blättchen kristallisiert. Dieselben zersetzen sich bei etwa 110° ohne zu schmelzen und werden auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu ihrer konzentrierten, wässerigen Lösung unter Abscheidung von *Dinitrosomethylphloroglucin* zerlegt, welches aus Essigäther in feinen, gelben Nadeln kristallisiert. Dieser Dinitrosokörper löst sich nur schwer in siedendem Wasser und Xylol, leicht dagegen in Alkohol, Benzol und Essigäther, er zersetzt sich bei 154 bis 155° und läßt sich durch salzsaure Zinnchlorürlösung leicht in das Chlorhydrat des *3,5-Diamido-2,4,6-trioxytoluols* überführen. Diese sehr leicht zersetzliche Verbindung

[1]) JB. f. 1897, S. 1942. — [2]) Wien. Akad. Ber. 108, II, 681—692.

liefert beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid bei 100° zwei Acetylprodukte, das *Pentaacetylderivat* des *3,5-Diamido-2,4,6-trioxytoluols*, $C_6CH_3(O.COCH_3)_3(NH.COCH_3)_2$, kleine, glanzlose, in siedendem Wasser lösliche Nadeln vom Schmelzp. 217 bis 218° und eine sich aus Benzol-Ligroin in glänzenden, tafelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 114° ausscheidende *Acetylverbindung*, deren Konstitution noch nicht feststeht. Die Trennung dieser beiden Acetylprodukte erfolgt durch Essigäther, in dem das erstere unlöslich, das letztere leicht löslich ist. — Beim Kochen von Dinitrosomethylphloroglucin mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol entsteht *Dinitrosomethylphloroglucinmonoxim*, $C_6CH_3(NOH)_3O_2$, ein in Alkohol, Benzol und Essigäther sehr schwer löslicher Körper, der, durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt, eine gelbe, kristallinische Masse vom Schmelzp. 189 bis 190° bildet und beim Eintragen in überschüssiges, in konzentrierter Salzsäure verteiltes Zinnchlorür zu *Triamidodioxytoluolchlorhydrat*, $C_6CH_3(OH)_2(NH_2)_3 . 2HCl$, reduziert wird. Dieses Chlorhydrat wird aus seiner salzsauren Lösung durch das gleiche Volumen Alkohol in feinen Nadeln gefällt und durch Lösen in Wasser und Fällen mit konzentrierter Salzsäure gereinigt. Es bildet schließlich weiße, derbe, nadelförmige Lamellen, die beim Erhitzen bis 350° noch nicht schmelzen. *Se.*

M. Schneider. Über die Einwirkung von Chlor auf die Homologen des Phloroglucins[1]). — Entsprechend dem von Zincke und Kegel[2]) untersuchten Verhalten des Phloroglucins gegen Chlor verläuft auch die Einwirkung dieses Gases auf die Homologen des Phloroglucins verschieden, je nachdem bei der Reaktion Wasser zugegen ist oder nicht. Wird ganz trockenes *Methylphloroglucin* (20 g)[3]) in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (300 g) verteilt und unter Kühlung gut getrocknetes Chlor bis zur Sättigung eingeleitet, so entsteht in sehr guter Ausbeute *Methylpentachlortriketo-R-hexylen*, $C_7H_3Cl_5O_3$, welches unter 26 bis 28 mm Druck bei 149 bis 150° unzersetzt destilliert. Das Destillat erstarrt zu einer weißen, in trockenem Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslichen Kristallmasse, welche sich aus diesen Flüssigkeiten in prachtvollen, glänzenden Tafeln vom Schmelzp. 50° abscheidet. Dieselben wurden durch v. Lang

---

[1]) Monatsh. Chem. 20, 401—423; Wien. Akad. Ber. 108, II, 125—147. — [2]) JB. f. 1889, S. 1387 f.; Ber. 22, 1467—1477. — [3]) Aus salzsaurem Triamidotoluol nach Weidel (JB. f. 1898, S. 1737) gewonnen; in analoger Weise wurden auch die folgenden Homologen des Phloroglucins dargestellt.

gemessen, sie gehören dem rhombischen Systeme an. Die Verbindung verflüchtigt sich im Vakuum schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie wird durch Zinnchlorür und Essigsäure quantitativ zu *Dichlormethylphloroglucin*, $C_7H_6O_3Cl_2$, reduziert, welches sich aus Essigäther in farblosen, feinen, lebhaft glänzenden, sich an feuchter Luft schnell rosenrot färbenden Kristallnadeln gewinnen läßt, 3 Mol. Kristallwasser enthält und dann bei 112 bis 113°, wasserfrei bei 133 bis 134°, schmilzt. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Ölbade erhitzt, geht die Verbindung in *Triacetyldichlormethylphloroglucin*, $C_7H_3Cl_2(OCOCH_3)_3$, farblose Kristallblättchen vom Schmelzp. 166° über. Dieselben lösen sich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, fast nicht in Wasser. Durch Wasser wird das Methylpentachlortriketo-R-hexylen schon bei gewöhnlicher Temperatur in *Kohlensäure*, *Dichloressigsäure* und *Dichlormethyl-α-Chloräthylketon*, CH_3–CHCl–CO–$CHCl_2$, zersetzt. Letztere Verbindung ist eine farblose, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit vom Siedep. 72 bis 74° unter 25 bis 26 mm Druck, welche bei —20° noch nicht erstarrt und sich nicht in Wasser, wohl aber in Äther, Benzol und Ligroin löst. Chlor wirkt auf *Dimethylphloroglucin* unter den vorstehend angegebenen Bedingungen unter Bildung von *Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen*, $C_8H_6Cl_4O_3$, ein. Diese Verbindung kristallisiert aus Ligroin in großen, glashellen Kristalltafeln von stark campherartigem Geruch, welche nach v. Lang, der sie kristallographisch untersuchte, dem monoklinen Systeme angehören. Siedep. 149 bis 150° unter 26 bis 28 mm Druck; Schmelzp. 44°. Durch Zinnchlorür und Essigsäure erfolgt die Reduktion der Substanz zu *Monochlordimethylphloroglucin*, $C_8H_9ClO_3$, welches aus Chloroform in feinen, verfilzten, in Wasser fast unlöslichen Nadeln vom Schmelzp. 160 bis 161° kristallisiert und mit essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid *Triacetylmonochlordimethylphloroglucin*, wasserhelle Kristalle vom Schmelzp. 170°, liefert. Gegen Wasser ist das Dimethyltetrachlortriketo-R-hexylen weit widerstandsfähiger als das zuerst beschriebene Hexylenderivat. Aus *Trimethylphloroglucin* und Chlor entsteht quantitativ *Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen*, $C_9H_9O_3Cl_3$. Die unter 26 bis 28 mm Druck bei 141° siedende Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer bei 49 bis 50° schmelzenden Kristallmasse, welche in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther und Ligroin leicht löslich ist. Die durch Verdunsten ihrer Ligroinlösung im Vakuum gewonnenen tafelförmigen, farblosen, durchsichtigen Kristalle wurden durch v. Lang kristallographisch untersucht, sie gehören dem monoklinen Systeme an. Durch

Zinnchlorür in essigsaurer Lösung wird das Trichlortrimethyltriketo-R-hexylen in *Trimethylphloroglucin* zurückverwandelt. Gegen kaltes Wasser ist erstere Verbindung vollkommen beständig. *Se.*

R. Reisch. Über den Bindungswechsel bei den Homologen des Phloroglucins[1]). — Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die von Weidel und Wenzel[2]) dargestellten alkylierten Phloroglucine entstehen, auch bei der Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse der Phloroglucine und der Alkylierungsmittel, dieselben sekundären und bisekundären Verbindungen, wie aus dem Phloroglucin selbst. Es scheinen sich daher nach diesem Verfahren nur solche Ketoformen alkylierter Phloroglucine bilden zu können, welche mindestens zwei Carbonylgruppen enthalten und in deren Methylengruppen sämtliche Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt sind. — Beim Kochen von *Trimethylphloroglucin* (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung mit Natriummethylat (12 Mol.) und Jodmethyl (12 Mol.) bildet sich fast ausschließlich in Kalilauge unlösliches *sekundäres Hexamethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_6O_3$, welches aus Petroleumäther in großen, gut ausgebildeten, farblosen, monoklinen Nadeln kristallisiert. Aus *Dimethylphloroglucin* (1 Mol.), Natriummethylat (6 Mol.) und Jodmethyl (6 Mol.) entsteht neben Hexamethylphloroglucin, welches sich der alkalischen Lösung mittels Äther entziehen läßt, *Tetramethylphloroglucin*, $C_6H(CH_3)_4(OH)O_2$, welches erst nach dem Ansäuern der Flüssigkeit in den Äther übergeht und sich aus Xylol in zarten Kristallnadeln vom Schmelzp. 187 bis 188° abscheidet. Beim Methylieren des *Methylphloroglucins* entstehen ebenfalls Hexa- und Tetramethylphloroglucin, außerdem wahrscheinlich das Spitzersche *Pentamethylphloroglucin*[3]) (Schmelzp. 116°, nach Spitzer 114°). Der *Trimethylphloroglucinmonomethyläther* liefert beim Methylieren *Pentamethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$, eine in Kalilauge unlösliche, dickliche Flüssigkeit von gelblicher Farbe und petersilieähnlichem Geruch; Siedep. 139° unter 19 mm Druck, aus der sich beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure *Pentamethylphloroglucin* (Schmelzp. 114°) gewinnen läßt. — Aus den in Kalilauge unlöslichen Anteilen des Reaktionsproduktes, welches beim Methylieren von *Dimethylphloroglucinmonomethyläther* entsteht, konnten folgende Verbindungen dargestellt werden. 1. *Tetramethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6H(CH_3)_4(OCH_3)O_2$, welcher sich aus Petroleumäther in durchsichtigen, farblosen, triklinen Kristallen vom Schmelzp. 63°

[1]) Monatsh. Chem. 20, 488—503; Wien. Akad. Ber. 108, II, 222—237. — [2]) JB. f. 1898, S. 1738 ff. — [3]) JB. f. 1890, S. 1223.

und dem Siedep. 143° unter 16 mm Druck abscheidet, in Alkohol, Essigäther, sowie in Benzol löslich, in Wasser fast ganz unlöslich ist und bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure *Tetramethylphloroglucin* (Schmelzp. 187 bis 188°) liefert. 2. Unreiner *Pentamethylphloroglucinmonomethyläther*, $C_6(CH_3)_5(OCH_3)O_2$, eine gelbliche, unter 22 mm Druck bei 143 bis 144° destillierende Flüssigkeit. — Aus *Monomethylphloroglucinmonomethyläther* lassen sich beim Methylieren dieselben Verbindungen wie aus Dimethylphloroglucinmonomethyläther erhalten. *Monomethylphloroglucindimethyläther* liefert bei der Behandlung mit Natriummethylat und Jodmethyl ein unter 22 mm Druck bei 147 bis 148° siedendes Öl, ein Gemisch der beiden Verbindungen $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_3$ und $C_6H(CH_3)_3(OCH_3)_2O$. Das Hexamethylphloroglucin und der Tetramethylphloroglucinmonomethyläther wurden durch v. Lang kristallographisch untersucht. *Se.*

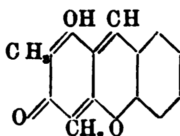
Gustav Weisweiller. Über das Äthylphloroglucin und einige andere Derivate des Äthylbenzols [1]). — Zur Gewinnung von *2,4-Dinitro-1-Äthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)(NO_2)_2$, werden 30 g *Äthylbenzol* in eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,88 (2 Tle.) und konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,43 (1 Tl.) tropfenweise eingetragen und die Flüssigkeit dann 10 Minuten auf 125 bis 130° erwärmt. Die Dinitrosoverbindung scheidet sich quantitativ als rotbraunes Öl ab, sie siedet unter 13 mm Druck bei 167,5° und stellt in reinem Zustande ein dickflüssiges, hellgelbes Öl dar, welches bei neunstündigem Erhitzen mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) auf 130° die bei 179° schmelzende *2,4-Dinitro-1-Benzoësäure*, $C_6H_3(NO_2)_2COOH$, liefert. Das Dinitroäthylbenzol wird durch Zinn und Salzsäure zu *2,4-Diamido-1-Äthylbenzolchlorhydrat*, $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2.HCl)_2$, weißen, sich bei Berührung mit Wasser sofort dunkelrot färbenden Kristallen, reduziert. Beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Wasserbade entstehen aus dieser Diamidoverbindung zwei aus siedendem Alkohol in weißen, verfilzten Nadeln kristallisierende Acetylprodukte, das bei 224° schmelzende *Diacetyldiamidoäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)(NHCOCH_3)_2$, und eine bei 319 bis 320° schmelzende Verbindung, wahrscheinlich das *Monoacetyldiamidoäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5)(NH_2)(NHCOCH_3)$. — Trägt man in ein mit Eis gekühltes Gemisch von 40 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,525) (1 Vol.) und rauchender Schwefelsäure ($SO_3:2H_2SO_4$) (4 Vol.) tropfenweise 10 g Äthylbenzol unter

[1]) Wien. Akad. Ber. 108, II, 710—720.

starkem Umschütteln ein und erwärmt dann 15 bis 20 Minuten im Wasserbade auf 100°, so entsteht *Trinitroäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)(NO_2)_3$, welches sich beim Eingießen des Säuregemisches in Wasser ölförmig abscheidet, aber bald zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Kristallkuchen erstarrt. Zur Reinigung wird dieser Körper durch Zusatz der gleichmolekularen Menge Anilin zu seiner auf 10° abgekühlten benzolischen Lösung in die Anilindoppelverbindung, $C_6H_2(C_2H_5)(NO_2)_3 + C_6H_5NH_2$, übergeführt, welche durch Petroleumäther in prachtvollen roten, bei 44 bis 45° schmelzenden, in trockenem Zustande sehr zersetzlichen Nadeln gefällt wird. Aus dieser Verbindung wird durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther reines Trinitroäthylbenzol gewonnen. Es kristallisiert aus Alkohol in schuppenförmigen Blättchen vom Schmelzp. 37° und wird durch Zinn und Salzsäure nicht in Triamidoäthylbenzol, sondern in *Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat*, $C_6H_2(C_2H_5)(NH_2HCl)_2OH$, übergeführt, welches sich aus verdünnter Salzsäure in schönen, weißen Kristallen abscheidet und bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in *Triacetyldiamidooxyäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)(NHCOCH_3)_2(OCOCH_3)$, kleine, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 259 bis 262°, übergeht. Beim 15stündigen Kochen von Diamidooxyäthylbenzolchlorhydrat mit luftfreiem Wasser im Kohlensäurestrome entsteht *Äthylphloroglucin*, $C_6H_2(C_2H_5)(OH)_3$, welches unter 12 mm Druck bei 209 bis 210° destilliert und zu schönen, weißen Kristallen vom Schmelzp. 119 bis 120° erstarrt. Diese lösen sich leicht in Wasser und Äther, schwer in Benzol und Xylol und liefern mit Essigsäureanhydrid ein *Triacetyläthylphloroglucin*, $C_6H_2(C_2H_5)(OCOCH_3)_3$, welches unter 15,8 mm Druck bei 208 bis 209° destilliert. — Ein mit wässeriger Äthylphloroglucinlösung durchtränkter Holzspan wird durch konzentrierte Salzsäure stark rotviolett gefärbt. *Se.*

H. Weidel (†) und F. Wenzel. Über die Kondensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd[1]. — Dimethylphloroglucin kann in eisessigsaurer Lösung mit Salicylaldehyd durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure zu *Chlorwasserstoff-5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron*, $C_{15}H_{12}O_3 + HCl$, kondensiert werden. Dieser Körper bildet nach dem Auswaschen mit konzentrierter Salzsäure granatrote, metallisch glänzende, pyramidenförmige Kristalle, welche beim Waschen mit Wasser in Salzsäure und *5,7-Dimethyl-8-oxyfluoron*,

[1]) Wien. Akad. Ber. 108, II, 723—732.



ein ziegelrotes, in Wasser unlösliches Pulver, zerfallen. Diese Verbindung kristallisiert aus Methylalkohol in feurigroten, seideglänzenden, dünnen Nadeln vom Schmelzp. 275°, sie liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat ein *Acetylderivat*, $C_{15}H_{11}O_3(COCH_3)$, welches aus Essigäther in langen, goldgelben, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 208 bis 210° kristallisiert. Durch Kochen des Dimethyloxyfluorons mit Natriummethylat, Methylalkohol und Jodmethyl entsteht ein *Pseudoäther*, $C_{15}H_{11}O_3(CH_3)$, der aus verdünntem Methylalkohol in orangegelben kurzen Nadeln vom Schmelzp. 132 bis 133° kristallisiert. Die eingetretene Methylgruppe kann durch Jodwasserstoffsäure nicht mehr abgespalten werden. — Methylphloroglucin vereinigt sich mit Salicylaldehyd und Salzsäure zu *Chlorwasserstoff-Methyloxyfluoron*, $C_{14}H_{10}O_3.HCl$, welches erst beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und *Methyl-8-oxyfluoron*, $C_{14}H_{10}O_3$, zerfällt. Dieser Körper ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, er scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in siedendem Methylalkohol in ockerfarbigen, mikroskopischen Nädelchen ab und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. *Se.*

Jaroslav Čečelsky. Über ein Kondensationsprodukt des Trimethylphloroglucins [1]. — Der grauviolette, flockige Niederschlag, welchen Weidel und Wenzel [2], sowie Böhm [3] auf Zusatz von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung des Trimethylphloroglucins erhalten haben, läßt sich in einen reinen, gut charakterisierten Körper überführen, wenn in eine Lösung von 10 g Trimethylphloroglucin in 200 ccm 95 proz. Alkohol in der Kälte langsam 47,5 ccm einer säurefreien Eisenchloridlösung (enthaltend 9,5 g Fe_2Cl_6) eingetragen werden. Die Flüssigkeit färbt sich stark dunkelblau-violett, nach zwölfstündigem Stehen bildet sich ein deutlich kristallinischer Körper, der mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus heißem, absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Es entsteht so das *Cedron*, $C_{16}H_{18}O_6$, weiße, feine Kristallprismen, die in Wasser unlöslich, in den anderen üblichen Lösungsmitteln nur in der Siedehitze wenig löslich sind.

---

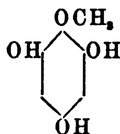
[1]) Monatsh. Chem. 20, 779—791; Wien. Akad. Ber. 108, II, 532—544. — [2]) JB. f. 1898, S. 1738 ff. — [3]) Daselbst, S. 1741.

Aus seinen Lösungen in verdünntem Ammoniak, Kalilauge und Natriumcarbonat wird das Cedron[1]) durch Säuren wieder ausgefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 305°; es gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion. Mit verdünnter Kaliumhydroxydlösung vereinigt sich das Cedron zu *Cedronkalium*, $C_{16}H_{15}O_6K_3 + 6H_2O$, glänzenden, schwach gefärbten, rhomboëdrischen Tafeln. Der *Cedronmethyläther*, $C_{16}H_{17}(CH_3)O_6$, bildet sich beim Erhitzen von Cedron mit Methylalkohol, Natriummethylat und Jodmethyl in fast weißen, nadelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 298°; Lösungsmittel: Methylalkohol, Essigsäure, Benzol. Beim zweistündigen Erhitzen von Cedron mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf 150° entsteht *Monoacetylcedron*, $C_{16}H_{17}(C_2H_3O)O_6$, welches aus Essigäther in kleinen, glänzenden, fast weißen Prismen vom Schmelzp. 260° kristallisiert. Das Cedron enthält somit drei Hydroxylgruppen, von denen eine durch Methyl bezw. Acetyl ersetzbar ist. Phenylhydrazin reagiert mit Cedron nicht. Wird Cedron mit rauchender Jodwasserstoffsäure vier bis fünf Stunden lang auf 160° erhitzt, so entsteht eine unter 16 mm Druck bei 201 bis 203° siedende *Verbindung* $C_{16}H_{24}O_2$, von ketonartigem Charakter, welche allmählich kristallinisch erstarrt und cedernholzähnlich riecht. Durch schmelzendes Alkali, sowie durch Kaliumpermanganat wird das Cedron vollständig zerstört; mit Zinkstaub destilliert, liefert es ein bei 132° siedendes Öl, dessen Eigenschaften keinen Rückschluß auf die Konstitution des Cedrons, welches wohl kaum noch ein Benzolabkömmling ist, gestatten. *Se.*

Emil Kohner. Über die synthetische Darstellung des Iretols und einiger verwandter Phentetrolderivate[2]). — Durch Reduktion von *Pikrinsäuremethyläther*[3]) mittels Zinn und Salzsäure entsteht nicht das erwartete Chlorhydrat des Triamidophenolmethyläthers, sondern das *Chlorhydrat des Diamidodioxybenzolmethyläthers*, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)OCH_3 . 2HCl$, welches aus Salzsäure in anscheinend farblosen, sich schon beim Abfiltrieren blaßviolett färbenden, zu farnkrautartigen Massen vereinigten Nadeln kristallisiert. Die Bildung dieses Chlorhydrats entspricht der Gleichung: $C_6H_2(OCH_3)(NH_2)_3 . 3HCl + H_2O = NH_4Cl + C_6H_2(OCH_3)(OH)(NH_2)_2 . 2HCl$. Der Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxyl erfolgt nicht beim Eindampfen der entzinnten Lösungen, sondern Reduktion und Hydrolysierung finden gleichzeitig oder unmittelbar

[1]) Die Verbindung bildet mit Jodwasserstoffsäure eine nach Cedernholz riechende Substanz, sie wurde daher *Cedron* genannt. — [2]) Monatsh. Chem. **20**, 926—941; Wien. Akad. Ber. **108**, II, 642—657. — [3]) Ann. Chem. **69**, 238 (Cahours).

nacheinander statt. Wird das Chlorhydrat fünf Stunden mit der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, so bildet sich der *Triacetyldiamidodioxybenzolmethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)(NHC_2H_3O)_2$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 194 bis 196°, welche in heißem Wasser und Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Wasser, sowie in Alkohol, Xylol und Äther schwer löslich sind. Beim 24stündigen Kochen des salzsauren Dioxydiamidobenzolmethyläthers (25 g) mit zinnchlorürhaltigem luftfreiem Wasser (1½ Liter) im Kohlensäurestrome läßt sich *Phentetrolmonomethyläther*, $C_6H_2(OCH_3)(OH)_3$, erhalten. Diese Verbindung kristallisiert aus Essigäther-Chloroform in schönen Nadeln vom Schmelzp. 186° und hat alle Eigenschaften des von de Laire und Tiemann[1]) beschriebenen *Iretols*, mit dem es identisch ist. Durch diese Synthese wird die Konstitution des Iretols:

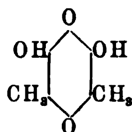


sicher festgestellt. Die Acetylierung des Iretols durch vierstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 100° führt zur Bildung des *Triacetyliretols*, $C_6H_2(OCH_3)(OCOCH_3)_3$, Nadeln vom Schmelzp. 49°. Der *Pikrinsäureäthyläther*[2]) liefert, mit Zinn und Salzsäure reduziert, das kristallwasserhaltige *Chlorhydrat des Dioxydiamidobenzoläthyläthers*, $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)(NH_2.HCl)_2.H_2O$, welches beim Kochen mit zinnchlorürhaltigem Wasser in *Tetraoxybenzoläthyläther (1,2,4,6-Phentetroläthyläther)*, $C_6H_2(OC_2H_5)(OH)_3$, übergeht, farblose Kristallnadeln vom Schmelzp. 220°, welche, wie das Iretol, eine Fichtenspan- und eine Eisenchloridreaktion geben und durch Essigsäureanhydrid zu *Triacetylphentetroläthyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)_3$, acetyliert werden. Letztere Verbindung siedet unter 17 mm Druck bei 232° und scheidet sich aus Benzol-Ligroin in farblosen Kristallen vom Schmelzp. 74° ab. Das Triamidophenol verhält sich also nach der Ätherifizierung der Hydroxylgruppe ähnlich wie ein Homologes des Triamidobenzols. *Se.*

Heinrich Brunnmayr. Über die Darstellung des Dimethyl-1,2,3,5-phentetrols[3]). — In eine Lösung von 4 g Dimethylphloroglucin in 130 bis 150 ccm trockenem Äther werden bei einer —5° nicht übersteigenden Temperatur 5,5 ccm konzentrierte, mit salpetriger Säure in der Kälte gesättigte Salzsäure tropfenweise

[1]) JB. f. 1893, S. 1574 f. — [2]) JB. f. 1871, S. 748; f. 1875, S. 427 (Austen, Trinitrophenetol). — [3]) Wien. Akad. Ber. 108, II, 693—706.

unter Umschütteln eingetragen. Das Reaktionsprodukt bleibt noch 10 bis 15 Stunden in der Kälte stehen, dann wird die Salpetersäure durch Auswaschen mit Eiswasser entfernt, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende dunkelrote Kristallmasse aus siedendem Wasser umkristallisiert. Das so erhaltene *Nitrosodimethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_2(OH)_3NO$, besteht aus orangeroten, feinen Kriställchen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser, sowie in Äther, Alkohol und Essigäther leicht löslich sind, sich in konzentrierter Salzsäure mit intensiv violetter Farbe lösen, bei 158° schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Durch in verdünnter Salzsäure gelöstes Zinnchlorür wird die alkoholische Lösung des Nitrosodimethylphloroglucins leicht und quantitativ zu *Amidodimethylphloroglucinchlorhydrat*, $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 . HCl + H_2O$, reduziert. Dieses Chlorhydrat kristallisiert aus salzsäurehaltigem Wasser im Vakuum in feinen, farblosen Kristallnadeln, welche beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 100° das *Pentaacetylamidodimethylphloroglucin*, $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3N(C_2H_3O)_2$, kleine, schwach glänzende, bei 169° schmelzende Kristallwürfel liefern. Wird in die auf 80° erwärmte Lösung von 5 g salzsaurem Amidodimethylphloroglucin in 50 ccm Wasser Eisenchloridlösung (enthaltend 8,7 g Fe_2Cl_6) eingetragen, so entsteht nach der Gleichung: $C_6(CH_3)_2(OH)_3NH_2 . HCl + H_2O + Fe_2Cl_6 = C_6(CH_3)_2(OH)_2O_2 + NH_4Cl + 2 HCl$ $2 FeCl_2$ das *Dioxy-m-xylochinon*,



welches aus Chloroform und Benzol in hochroten, lebhaft glänzenden Blättchen kristallisiert, in Äther, Essigäther und Alkohol löslich ist, sich mit Wasserdämpfen nur schwer verflüchtigen läßt und bei 167° schmilzt. Durch Kochen mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure wird das fein zerriebene Dioxy-m-xylochinon zu *1,2,3,5-Tetraoxydimethylbenzol (Dimethyl-1,2,3,5-Phentetrol)*, $C_6(CH_3)_2(OH)_4$, reduziert, welches sich aus der eingedampften, entzinnten Lösung in kleinen, verfilzten, sehr leicht oxydierbaren Kriställchen abscheidet. Die Reindarstellung dieser Verbindung ist sehr schwierig und umständlich. Sie kristallisiert schließlich auf Zusatz von Ligroin zu ihrer ätherischen Lösung in feinen, sehr schwach rosa gefärbten Kristallen, welche bei 189° schmelzen, in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther leicht lös-

lich sind und sich in Kalilauge mit schmutziggrüner, beim Verdünnen mit Wasser blauviolett werdender Farbe lösen. Beim Behandeln mit überschüssigem Essigsäureanhydrid geht das Dimethylphentetrol in *Tetraacetyldimethyl-1,2,3,5-Phentetrol*, $C_6(CH_3)_2(OC_2H_3O)_4$, über. Diese Acetylverbindung scheidet sich aus siedendem Alkohol in durchsichtigen, farblosen Kristallnadeln vom Schmelzp. 154° ab. *Se.*

Alkohole.

F. Bodroux. Einwirkung von Bleisalzen einbasischer Fettsäuren in saurer Lösung auf einige in der Seitenkette monochlorierte oder monobromierte aromatische Kohlenwasserstoffe[1]). — Nach dieser Methode soll die Esterbildung sehr leicht von statten gehen und die Darstellungsdauer wesentlich verkürzt werden. $2\,C_6H_5CH_2Cl + Pb(OCOR)_2 = PbCl_2 + 2\,C_6H_5CH_2OCOR$. Fügt man zu einer Lösung von 200 g Bleiacetat in 200 g Essigsäure 80 g Benzylchlorid, so tritt beim Erhitzen in kurzer Zeit Umsetzung ein. Die Ausbeute an *Benzylacetat* betrug 60 Proz. Die Ausbeute an *Benzylisobutyrat* (Siedep. 229 bis 231°), das durch Einwirkung von Benzylchlorid auf eine Lösung von Bleioxyd in Isobuttersäure dargestellt wurde, ergab 45 Proz. p-Brombenzylbromid und essigsaures Blei liefern das bei 31° schmelzende *p-Brombenzylacetat*, welches bei der Verseifung den in weißen Nadeln kristallisierenden *p-Brombenzylalkohol*, $C_6H_4Br.CH_2OH$, vom Schmelzp. 77° bildet. Das *Diphenylcarbinolacetat*, $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CHO.COCH_3$, gewinnt man aus Monobromdiphenylmethan und Bleiacetat in Form farbloser, prismatischer Nadeln (Schmelzp. 40°). Liefert bei der Verseifung *Benzhydrol*; die Reaktion ist daher eine bequeme Methode, um aus Diphenylmethan diesen sekundären Alkohol zu bereiten. Bei der Einwirkung von Bleiacetat auf Monobromtriphenylmethan erhält man nicht den Ester, sondern das *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3COH$, vom Schmelzp. 160°. *Tr.*

Johannes Thiele und Otto Dimroth. Versuche mit o- und p-Nitrobenzylchlorid[2]). — O. Bernheimer hat aus den Röstprodukten des Kaffees das Kaffeol isoliert und als Saligeninmethyläther bezeichnet. Um die Frage zu entscheiden, ob dem Kaffeol die Formel eines o-Oxybenzylmethyläthers, $OH.C_6H_4.CH_2.OCH_3$, zukommt, haben Verfasser diesen Äther dargestellt, indem sie o-Nitrobenzylchlorid in o-Nitrobenzylmethyläther verwandelten,

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 288—291. — [2]) Ann. Chem. 305, 102—123.

den Nitroäther zum Amidoäther reduzierten und mit Hilfe der Diazoverbindung den Oxyäther gewannen, der sich von dem Kaffeol verschieden erwies. *o-Nitrobenzylmethyläther*, $C_8H_9 . NO_3$, bildet sich leicht, wenn man die methylalkoholische Lösung von o-Nitrobenzylchlorid mit Natriummethylat behandelt. Als Nebenprodukt entsteht in geringer Menge o-Dinitrostilben. Gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes Öl, mit Wasserdampf flüchtig. Siedep. 130 bis 132° bei etwa 15 mm, $d\frac{15}{4} = 1,2049$. Wird glatt reduziert mit Eisenvitriol und Alkali zu *o-Amidobenzylmethyläther*, $C_8H_{11}NO = NH_2 . C_6H_4 . CH_2OCH_3$. Farbloses, an der Luft braun werdendes Öl, mit Wasserdampf flüchtig. Siedep. 123 bis 124° bei 30 mm, $d\frac{17}{4} = 1,0499$. Oxalat. Schmelzp. 124°. Man kann den Äther auch durch Reduktion von Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür bei Gegenwart von Methylalkohol gewinnen. Die Umwandlung des Amidoäthers in den Oxyäther erfolgt nur einigermaßen glatt, wenn man in schwefelsaurer Lösung diazotiert und die Lösung unter Durchleiten eines Dampfstromes in eine konzentrierte Lösung der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumsulfat eintropfen läßt. Von einem indifferenten Nebenprodukte trennt man den *Oxyäther* mittels Natronlauge. Dünnflüssiges Öl. Siedep. 128 bis 130° bei 40 mm. Im Anschluß an diese Äther haben Verfasser *o-Nitrobenzyläthyläther*, $C_9H_{11} . NO_3$, beschrieben, der bei Einwirkung von Natriumäthylat auf o-Nitrobenzylchlorid neben Dinitrostilben entsteht. Öl. Siedep. 167 bis 172° bei 50 mm. Gibt bei der Reduktion *o-Amidobenzyläthyläther*, $C_9H_{13}NO$. Gelbliches Öl. Siedep. 123 bis 129° bei 25 mm. Chlorhydrat. Schmelzp. 82 bis 83°. Oxalat. Schmelzp. 136°. Der Amidoäther entsteht auch glatt aus Nitrobenzylchlorid durch Reduktion mit alkoholischem Zinnchlorür. *o-Oxybenzyläthyläther*, $C_9H_{12}O_2$, leichtflüssiges, farbloses Öl von kresolartigem Geruch. Siedep. 111 bis 113° bei 20 mm. Läßt man auf o-Nitrobenzylchlorid Phenol und KOH einwirken, so resultiert der *o-Nitrobenzylphenyläther*, $C_{13}H_{11}NO_3$. Glänzende, feine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp. 63°. Durch Reduktion mit Zinnchlorür-Eisessiglösung bei 0° erhält man das mit Natronlauge zerlegbare Zinnsalz der Amidoverbindung. Der *o-Amidobenzylphenyläther*, $C_{13}H_{13}NO$, bildet kleinkörnige Kristalle. Schmelzp. 81 bis 82°. In analoger Weise erhält man aus dem von Lellmann und Mayer beschriebenen *o-Nitrobenzyl-o-nitrophenyläther* den *o-Amidobenzyl-o-amidophenyläther*, $C_{13}H_{14}N_2O$. Säulenförmige Kristalle. Schmelzp. 118°. Es werden dann Reduktionsversuche mit den Nitrobenzylchloriden erwähnt. p-Nitrobenzylchlorid gibt mit der berechneten Menge Zinnchlorür das Zinn-

doppelsalz vom *Benzylenimid*, bei Anwendung von überschüssigem Zinnchlorür und Entzinnen mit H_2S erhält man *p-Diamidobenzylsulfid*. Behandelt man die mit überschüssigem Zinnchlorür reduzierte Nitrobenzylchloridlösung mit Zinkstaub, so entsteht p-Toluidin. Oxydiert man die alkalisch gemachte Reduktionslösung mit Ammoniumpersulfat, so resultiert ein flockiger Niederschlag einer neuen *Zinnverbindung*, $C_7H_9N.SnO_2$, die, mit H_2S entzinnt, das p-Diamidobenzylsulfid liefert. Mittels Eisenvitriol und Alkali geht p-Nitrobenzylalkohol leicht in *p-Amidobenzylalkohol*, C_7H_9NO, über. Farblose Kristalle, Schmelzp. 63 bis 64°. Hieraus entsteht durch H_2S das *Diamidodibenzyldisulfid*, $C_{14}H_{16}N_2S_2$, vom Schmelzp. 96 bis 98°, *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{18}N_2S_2Cl_2$, *Acetylderivat*. Weiße Nadeln. Schmelzp. 173 bis 174°. Durch überschüssiges Zinnchlorür wird p-Amidobenzylalkohol in der Kälte nicht angegriffen, in der Wärme aber in p-Toluidin übergeführt. Wird o-Nitrobenzylchlorid mit einer Lösung von Zinnchlorür in Äther-Chlorwasserstoff reduziert und dann mit H_2S die Lösung entzinnt, so gelangt man zum *o-Diamidobenzylsulfidchlorhydrat*, $C_{14}H_{18}SN_2Cl_2 + 2H_2O$. Die freie Base schmilzt bei 80 bis 81°. *Tr.*

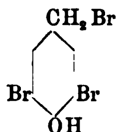
W. Löb in Bonn. Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und aromatischen Nitrokörpern vermittelst des elektrischen Stromes. [D. R.-P. Nr. 100610][1]. — Reduziert man aromatische Nitrokörper vermittelst des elektrischen Stromes in Gegenwart von Formaldehyd, so bekommt man Kondensationsprodukte, in welchen der Aldehyd stets in der Parastellung zur Nitrogruppe eingetreten ist. Die Produkte sind abhängig von der Wahl der Stromdichte und der Natur der zugesetzten Säuren. Nitrobenzol liefert so in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure den *p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol*. Nimmt man hierbei anstatt Schwefelsäure Salzsäure, so muß die Stromdichte mindestens 2 bis 2,5 Amp., die Temperatur mehr als 35° betragen. *Sd.*

K. Auwers und S. Daecke. Über die Einwirkung von Brom auf Oxybenzylalkohol[2]. — Der als Ausgangsmaterial dienende p-Oxybenzylalkohol wurde durch Reduktion von p-Oxybenzamid mit Natriumamalgam bereitet und bildet derselbe große, farblose Prismen (aus Wasser) vom Schmelzp. 124,5 bis 125,5°. Von eventuellen Zersetzungsprodukten, die sich zuweilen beim Aufbewahren der nicht vollständig reinen Substanz bilden können, kann man den

---

[1]) Patentbl. 20, 2; vergl. JB. f. 1898, S. 1744. — [2]) Ber. 32, 3373—3381; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1746 ff.

Alkohol durch Verreiben mit Äther befreien. Läßt man zur Lösung des Alkohols in Eisessig bei Eiskühlung eine Lösung von 2 Mol. Brom in Eisessig langsam zufließen und erhitzt dann auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach dem Erkalten Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol das *m,m-Dibrom-p-oxybenzylbromid*, $C_7H_5OBr_3$, darstellen:



Feine, weiße Nadeln (aus Ligroin), Schmelzp. 149 bis 150°, die durch Reduktionsmittel in Dibrom-p-kresol (Schmelzp. 47 bis 48°) übergehen. Beim Kochen des Tribromides mit Essigsäureanhydrid entsteht die *Acetylverbindung*, $C_9H_7O_2Br_3 = C_6H_2Br_2(CH_2Br)OC_2H_3O$. Keilförmige Kristalle (aus Ligroin). Schmelzp. 76,5 bis 77,5°. Versetzt man die Lösung von 1 Tl. Tribromid in der zehnfachen Menge Aceton tropfenweise mit Wasser bis zur Trübung, entfernt diese wieder durch wenig Aceton und läßt fünf bis sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erhält man *m,m-Dibrom-p-oxybenzylalkohol*, $C_7H_6O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(OH).CH_2OH$. Derbe, farblose Tafeln (aus Benzol). Schmelzp. 116 bis 117°. Durch Lösen des Tribromids in den betreffenden Alkoholen entstehen die Äther. *Methyläther*, $C_8H_8O_2Br_2 = C_6H_2Br_2(OH)CH_2.OCH_3$. Flache Nadeln. Schmelzp. 71 bis 72°. *Äthyläther*, $C_9H_{10}O_2Br_2$. Feine, weiße Prismen (aus Ligroin), Schmelzp. 93,5 bis 94,5°. Aus dem Tribromid und Natriumacetat gewinnt man die *Monoacetylverbindung* des *m,m-Dibrom-p-oxybenzylalkohols*, $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_2Br_2(OH).CH_2(OC_2H_3O)$. Derbe, weiße Prismen oder feine Nadeln. Schmelzp. 114,5 bis 115,5°. Das Acetat gibt beim Kochen mit Alkoholen Äther. Eine *isomere Acetylverbindung*, $C_9H_8O_3Br_2 = C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)CH_2OH$, gewinnt man, wenn die Acetylverbindung des Dibrom-p-oxybenzyljodids in Acetonlösung mit AgOH umgesetzt wird. Zähes, hellgelbes Öl. Die beiden isomeren Monoacetate geben beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die *Diacetylverbindung*, $C_{11}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)(CH_2OC_2H_3O)$. Lange, schiefe Prismen. Schmelzp. 68 bis 70°. Leitet man in eine konzentrierte essigsaure Lösung des Diacetates bei 80° Jodwasserstoff, so resultiert *m,m-Dibrom-p-oxybenzyljodid*, $C_7H_5OBr_2J = C_6H_2Br_2(OH)CH_2J$. Schwach gelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 148 bis 149°, während bei Einwirkung von HJ in der Kälte die *Acetylverbindung* des genannten Jodides, $C_9H_7O_2Br_2J$, entsteht. Feine, weiße Nadeln. Schmelzp. 94 bis 95°. *Tr.*

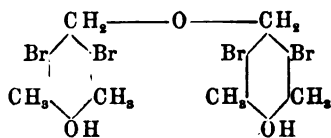
K. Auwers und W. Richter. Über die Einwirkung von Brom auf m-Oxybenzylalkohol [1]). — Der als Ausgangssubstanz dienende m-Oxybenzylalkohol wurde durch Reduktion von m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung dargestellt. Rein weiße Kristallmasse. Schmelzp. 67°. Ausbeute ein Fünftel der angewandten Säuremenge. Bei Einwirkung von 3 Mol. Brom auf m-Oxybenzylalkohol in Eisessig bei Wasserbadwärme entsteht *Tribrom-m-oxybenzylbromid*, $C_7H_4OBr_4 = C_6HBr_3(OH)CH_2Br$. Seideglänzende, feine Nadeln. Schmelzp. 149°. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das Tribrom-m-kresol (Schmelzp. 84°). Die *Acetylverbindung* des Bromids, $C_9H_6O_2Br_4$, entsteht durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Kleine, glänzende Nädelchen. Schmelzp. 104°. Beim Verseifen des Acetates mit alkoholischem NaOH gewinnt man den *Tribrom-m-oxybenzylalkohol*, $C_7H_5O_2Br_3 = C_6HBr_3(OH)CH_2OH$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp. 130°. Läßt sich durch Erhitzen mit Alkohol nur schwierig ätherifizieren. *Tribrom-m-oxybenzylacetat*, $C_9H_7O_3Br_3 = C_6HBr_3(OH)CH_2OC_2H_3O$, entsteht, wenn obiges Bromid in essigsaurer Lösung zwei bis drei Stunden mit Natriumacetat gekocht wird. Feine Nädelchen. Schmelzp. 133°. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid resultiert das *Diacetat* des Tribrom-m-oxybenzylalkohols. Kleine Prismen (aus Äther und Petroläthermischung). Schmelzp. 83 bis 84°. Leitet man in eine heiße, essigsaure Lösung des Tribrom-m-oxybenzylalkohols HCl-Gas ein, so gewinnt man *Tribrom-m-oxybenzylchlorid*, $C_7H_4OCl.Br_3 = C_6HBr_3(OH)CH_2Cl$. Feine Nädelchen. Schmelzp. 133°. Das analog bereitete *Tribrom-m-oxybenzyljodid*, $C_7H_4OBr_3J$, bildet seideglänzende, federförmig verwachsene Nadeln vom Schmelzp. 146° und kann leichter aus Jodkalium und Tribrom-m-oxybenzylbromid gewonnen werden. *Tr.*

K. Auwers und F. A. Traun. Über Dibrom-p-oxymesitylalkohol [2]). — Anknüpfend an frühere Versuche von Auwers und Allendorf [3]) über die Einwirkung von wässerigem Aceton auf das Tribromid des Mesitols, die zu zwei Produkten vom Schmelzp. 190 bis 252° geführt hatte, haben Verfasser die obige Umsetzung nochmals eingehender studiert und gefunden, daß der Dibrom-p-oxymesitylalkohol (Schmelzp. 186°), wenn ihm nur 5 Proz. seines Äthers beigemischt sind, auch beim normalen Erhitzen gegen 190° nicht mehr schmilzt, sondern ohne sichtliche Veränderung in den

---

[1]) Ber. 32, 3381—3384. — [2]) Ber. 32, 3309—3317. — [3]) Ann. Chem. 301, 263; 302, 94; JB. f. 1898, S. 1746 u. 1755.

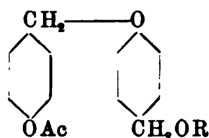
Äther übergeht, so daß man an derartigen Präparaten nur den Schmelzpunkt des Äthers bei etwa 250° beobachtet und sie demnach leicht für Präparate des Äthers ansieht. Durch Auskochen mit Xylol lassen sich diese beiden Bestandteile trennen. Zur Synthese des Dibrom-p-oxymesitylalkohols wurde zunächst m-Xylol bei Gegenwart von einem Körnchen Jod mittels Brom in Dibrom-4.6-m-xylol vom Schmelzp. 69° verwandelt und dieses mit rauchender Salpetersäure nitriert zu Dibrom-4.6-nitro-2-m-xylol-1.3 vom Schmelzp. 106°. Bei der Reduktion des Nitroproduktes mit Eisessig und Eisenfeilspänen resultierte *Dibrom-4.6-amido-2-m-xylol-(1.3)* (Dibrom-v-m-xylidin), $C_8H_9NBr_2$. Feine, filzige Nädelchen. Schmelzp. 99 bis 100°. Die Salze sind durch Wasser zersetzbar. Die Diazotierung der Base bereitete Schwierigkeiten und gelingt noch am besten (30 bis 40 Proz. Ausbeute) bei Anwendung von ganz konzentrierter Nitritlösung. Durch Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasser entstand *Dibrom-4.6-oxy-2-m-xylol-(1.3)* (Dibrom-v-m-xylenol), $C_8H_8OBr_2$. Feine Nadeln. Schmelzp. 132 bis 133°. Zur Reingewinnung des genannten Phenols bereitet man die in Blättchen (Schmelzp. 79 bis 80°) kristallisierende Acetylverbindung und verseift diese. Zur Einführung der Carbinolgruppe in Dibrom-m-xylenol diente die Lederer-Manassesche Methode. Zu diesem Zwecke wurde Dibromxylenol mit 1 proz. NaOH und Formaldehyd zwei Tage bei Zimmertemperatur sich überlassen und das nach dieser Zeit mit verdünnter Essigsäure ausgefällte Produkt wiederholt aus Xylol umkristallisiert. Der so gewonnene *Dibrom-p-oxymesitylalkohol* zeigte den Schmelzp. 186° und erwies sich mit dem von Auwers und Allendorf aus Mesitoltribromid und wässerigem Aceton bereiteten Oxyalkohol identisch. Der *Tetrabrom-p-dioxydimesityläther*, $C_{18}H_{18}O_3Br_4$:



entsteht, wenn man Dibrom-p-oxymesitylalkohol zwei Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, den rohen Äther mit Essigsäureanhydrid in seine *Diacetylverbindung*, $C_{22}H_{22}O_5Br_4$ (Nadeln, Schmelzp. 229°), verwandelt und hieraus den Äther (Schmelzp. 256°) durch Verseifung zurückgewinnt. Die Acetylverbindung (Schmelzp. 229°) ist identisch mit dem Körper, den man aus der Acetylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids mittels trockenen Ag_2O erhält. Der bei 256° schmelzende Äther geht bei Digestion mit Jodmethyl

und Natriummethylat in seinen *Dimethyläther*, $C_{20}H_{22}O_3Br_4$ $= [C_6(CH_3)_2Br_2(OCH_3)]_2O$, über. Feine, weiße Nädelchen. Schmelzp. 205 bis 206°. *Tr.*

K. Auwers, F. A. Traun und R. Welde. Über substituierte Phenylbenzyläther [1]). — Läßt man auf Oxybenzylbromide oder ähnliche Verbindungen vom Typus $(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2X.(1.4)$ in der Wärme genau die molekulare Menge Natriumäthylat einwirken, so entstehen nicht, wie früher angenommen wurde, Derivate des Stilbens, sondern substituierte Phenylbenzyläther:



Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers, $C_{22}H_{24}O_4Br_4$, ist bereits von Auwers und Sheldon aus acetyliertem Dibrom-p-oxypseudocumylbromid und C_2H_5ONa dargestellt worden. Schmelzp. 175 bis 176°. Die von Auwers und Allendorf schon dargestellte entsprechende *Mesitolverbindung*, $C_{22}H_{24}O_4Br_4$, schmilzt bei 217 bis 218°. *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_{20}H_{19}O_3Br_5$, entsteht, wenn man in den oben genannten Äthyläther, der in Eisessig gelöst ist, bei 80° Bromwasserstoff einleitet. Nadeln. Schmelzp. 219 bis 221°. Wirkt HBr bei Wasserbadtemperatur ein, so verschwindet die zuerst entstandene Ausscheidung allmählich wieder und beim Erkalten der klaren Lösung erhält man dann Pseudocumenoltribromid vom Schmelzp. 126°. Zur Darstellung des entsprechenden *Mesitolderivates*, $C_{20}H_{19}O_3Br_5$, übergießt man den Äther (Schmelzp. 217 bis 218°) mit Eisessig und sättigt die Mischung mit HBr bei gewöhnlicher Temperatur. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade, bis die anfangs gebildeten Nädelchen sich eben zu lösen beginnen. Nadeln. Schmelzp. 254 bis 255°. *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyljodids*, $C_{20}H_{19}O_3Br_4J$. Man leitet HJ in die Eisessiglösung des Äthyläthers. Nadeln. Schmelzp. 219 bis 221° unter Zersetzung. Bei Wasserbadwärme entsteht mit HJ das bekannte Dibrom-p-oxypseudocumyljodid. *Acetdibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylmethyläthers*, $C_{21}H_{22}O_4Br_4$. Analog dem Äthyläther bereitet. Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 202 bis 204°. Das entsprechende *Mesitolderivat*, $C_{21}H_{22}O_4Br_4$, bildet

---

[1]) Ber. 32, 3317—3331.

feine, bei 220 bis 221° schmelzende Nadeln. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn der Methyläther des Dibrom-p-oxymesitylalkohols mit acetyliertem Dibrom-p-oxymesitylbromid und CH_3ONa einige Minuten gekocht wird. Bromwasserstoff bildet das obige Bromid, $C_{20}H_{19}O_3Br_5$. *Acetdibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-pseudocumylamyläthers*, $C_{25}H_{30}O_4Br_4$. Analog den obigen Äthern mit Natriumamylat hergestellt. Feine Nadeln, Schmelzp. 146 bis 147°. Die analoge *Mesitolverbindung*, $C_{25}H_{30}O_4Br_4$, erhält man in kurzen, feinen Nadeln. Schmelzp. 163 bis 164°. Bromwasserstoff gibt die obigen Bromide. *Isobutylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers*, $C_{24}H_{28}O_4Br_4$, entsteht aus der Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids und C_2H_5ONa. Weiße, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 147 bis 148°. Durch Austausch des Broms gegen Äthoxyl bilden sich bei dieser Reaktion immer nicht unerhebliche Mengen der *Isobutyrylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumyläthyläthers*, $C_{15}H_{20}O_3Br_2$. Nadeln. Schmelzp. 74 bis 75°. Das *Mesitolderivat*, $C_{24}H_{28}O_4Br_4$, bildet haarfeine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 182 bis 183°. *Isobutylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrom-p-oxypseudocumylbromids*, $C_{22}H_{23}O_3Br_5$. Man behandelt den in Eisessig verteilten Äther (Schmelzp. 147 bis 148°) bei 50° mit HBr. Feine Nädelchen, Schmelzp. 192 bis 193°. Das *Mesitolderivat*, $C_{22}H_{23}O_3Br_5$, konnte nicht absolut rein erhalten werden. Es schmolz bei 221 bis 223°. Digeriert man Mesitoltribromid mit Benzoylchlorid, so entsteht die *Benzoylverbindung des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_{16}H_{13}O_2Br_3$ (Nadeln, Schmelzp. 160 bis 161°), die mit C_2H_5ONa den *benzoylierten Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesityläthyläthers*, $C_{27}H_{26}O_4Br_4$ (verfilzte, weiße Nadeln, Schmelzp. 222 bis 223°), liefert. *Benzoylierter Dibrom-p-oxymesityläther des Dibrom-p-oxymesitylbromids*, $C_{25}H_{21}O_3Br_5$. Entsteht beim kurzen Einleiten von HBr in die siedende, essigsaure Lösung des vorigen Äthers. Weiße Nädelchen (aus Xylol), Schmelzp. 234 bis 235°. *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des Dibrompseudocumenols*, $C_{20}H_{20}O_3Br_4$. Suspendiert man den Äther, $C_{20}H_{19}O_3Br_5$ (Schmelzp. 219 bis 221°), in siedendem Eisessig und reduziert mittels Zinkstaub, so erhält man das vorgenannte Produkt in weißen, verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 204 bis 205°. Wird durch CH_3ONa gespalten, desgleichen durch HBr. *Acetylierter Dibrom-p-oxypseudocumyläther des acetylierten Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols*, $C_{22}H_{22}O_5Br_4$, entsteht, wenn $C_{20}H_{19}O_3Br_5$ mit Natriumacetat und Eisessig gekocht wird. Weiße Nadeln (aus Eisessig), Schmelzp. 204 bis 205°. In den Mutterlaugen dieses

Körpers ist *Diacetyldibrom-p-oxypseudocumylalkohol* vom Schmelzp. 105 bis 106° nachzuweisen. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Leukoverbindungen der Triphenylmethanreihe. [D. R.-P. Nr. 105198][1]). — Durch Einwirkung von Blausäuresesquichlorhydrat auf tertiäre Amine der Benzolreihe bilden sich zuerst Benzhydrylaminderivate, welche sich mit einem anderen Molekül eines tertiären Amines nach der Gleichung: $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2CH.NH_2 + C_6H_5N(CH_3)_2 = NH_3 + [C_6H_4N(CH_3)_2]_3CH$ zu *Leukobasen der Triphenylmethanreihe* umsetzen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Malachitgrünreihe. [D. R.-P. Nr. 101426][2]). — Durch Eintritt der Methylgruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe der Benzoësäure werden mit tertiären aromatischen Basen unter dem Einfluß von Kondensationsmitteln ausgezeichnet kristallisierende *Triphenylmethanfarbstoffe* erhalten, welche tannierte Baumwolle, sowie Wolle alkali- und lichtecht grünblau anfärben. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von blauen basischen Triphenylmethanfarbstoffen. [D. R.-P. Nr. 100556][3]). — Die Chlorhydrate der Homologen des Triamidotriphenylmethans werden in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Schwefel digeriert und die gewonnenen sauren Produkte eventuell auf elektrolytischem Wege oxydiert. Die neuen *Farbstoffe* enthalten Schwefel und Sauerstoff. *Sd.*

J. Ville in Montpellier, Frankreich. Verfahren zur Darstellung eines Seide und Wolle scharlachähnlich färbenden Triphenylmethanfarbstoffs. [D. R.-P. Nr. 100555][4]). — Man erhitzt Rosolsäure mit Phenylhydrazin im Verhältnis gleicher Moleküle auf etwa 100°. Der *Farbstoff* wird in schwach essigsaurem, lauwarmem Bade angewendet. *Sd.*

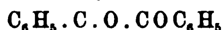
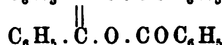
Heinrich Biltz. Triphenylvinylalkohol oder Triphenyläthanon[5]). — Verfasser hat früher aus Chloral, Benzol und $AlCl_3$ einen Körper $C_{20}H_{16}O$ erhalten, den er als Triphenylvinylalkohol, $(C_6H_5)_2C:C(OH).C_6H_5$, ansprach. Derselbe Körper ist von anderen Forschern auf anderem Wege dargestellt und als Triphenyläthanon, $(C_6H_5)_2CH.CO.C_6H_5$, aufgefaßt worden. Die neuen Versuche des Verfassers beweisen, daß diesem Körper die Enolform und nicht,

[1]) Patentbl. 20, 850. — [2]) Daselbst, S. 114. — [3]) Daselbst, S. 8. — [4]) Daselbst, S. 8. — [5]) Ber. 32, 650—658.

wie von anderer Seite angenommen wird, die Ketonform entspricht. Als der *Triphenylvinylalkohol* nach dem Verfahren von Delacre aus Trichloracetylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ bereitet wurde, erwies sich die so erhaltene Substanz in jeder Beziehung mit dem vom Verfasser in der oben beschriebenen Weise erhaltenen Körper identisch. Das *Triphenylvinylbenzoat*, $C_{27}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)OCOC_6H_5$, erhält man, wenn man den Alkohol mit Benzoylchlorid in Pyridin erhitzt. Sternförmig gruppierte Prismen. Schmelzp. 153°. *Phenylbenzoin*, $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2(OH).C.CO.C_6H_5$, entsteht, wenn man den in Eisessig gelösten Alkohol mit konzentrierter Salpetersäure gelinde erhitzt. Feine Nädelchen. Schmelzp. 84 bis 85°. Hieraus entsteht mit Hydrazinhydrat das *Phenylbenzoinhydrazin*, $C_{20}H_{18}N_2O = (C_6H_5)_2C.(OH).C(C_6H_5).N.NH_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 167 bis 168°. Triphenylvinylalkohol vermag kein Hydrazin zu bilden. *Phenylbenzoin-m-nitrobenzalazin*, $C_{27}H_{21}N_3O_3 = (C_6H_5)_2C.(OH).C(C_6H_5)N.N:CH.C_6H_4.NO_2$, entsteht aus dem Hydrazin durch Kondensation mit m-Nitrobenzaldehyd. Zu Büscheln vereinigte Nädelchen. Schmelzp. 123°. Verfasser hat schließlich die elektrische Absorption des Triphenylvinylalkohols bestimmt und steht das Verhalten desselben, schnell schwingenden elektrischen Wellen gegenüber, in vollem Einklange mit den Ergebnissen der chemischen Untersuchung. *Tr.*

F. Bodroux. Einwirkung von Bleiacetat in essigsaurer Lösung auf Benzylidenchlorid und Benzenylchlorid[1]). — Benzylidenchlorid, mit einer Lösung von Bleioxyd in Eisessig behandelt, liefert nach dem Abdestillieren der Essigsäure und Zusatz von Alkali ein Reaktionsprodukt, das mit Disulfit verarbeitet das *Benzylidenacetat*, $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5CH(OCO.CH_3)_2$, gibt. Letzteres bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 45 bis 46°. Wird Benzenylchlorid analog mit Bleiacetat umgesetzt, so entsteht Benzoësäure. Aus dem Benzenylchlorid, $C_6H_5CCl_3$, entsteht zunächst als Zwischenprodukt $C_6H_5(OCOCH_3)_3$, das durch Wasser in Benzoësäure und Essigsäure gespalten wird. *Tr.*

H. L. Bowman. Kristallographische Notizen über einige Stilbenderivate[2]). — *Isobenzil* (Dibenzoyldioxystilben):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.O.COC_6H_5 \\ \quad\quad\ \| \\ C_6H_5.C.O.COC_6H_5 \end{array}$$

Schmelzp. 158°. Monoklin, hemimorph. Die farblosen, durchsichtigen Kristalle sind meist dick tafelförmig, aber auch prismatisch.

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 331—333. — [2]) Zeitschr. Krist. 31, 386—389; Ref. Chem. Centr. 70, II, 415.

Stark pyroelektrisch, stark doppelbrechend. *Diacetyldioxystilben.* Schmelzp. 118°. Monoklin. Farblose, durchsichtige, dicke Tafeln, zuweilen auch Prismen. Sehr starke negative Doppelbrechung. *Tr.*

Johannes Thiele. Über Hydrocinnamoin[1]). — Reduziert man Zimtaldehyd in 33 proz. alkoholischer Lösung mit Zinkstaub, der mit Kupfersulfat verkupfert ist, so erhält man *Hydrocinnamoin*, $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5CH:CH.CH(OH).CH(OH)CH:CH.C_6H_5$. Weiße Blättchen. Schmelzp. 153 bis 154°. Es reduziert Permanganat in Soda und nimmt Brom auf, Säuren und alkoholisches Kali verharzen es. *Diacetat*, $C_{22}H_{22}O_4$. Entsteht, wenn man Hydrocinnamoin, in Pyridin gelöst, mit Acetylchlorid unter Eiskühlung versetzt. Weiße, kleine Prismen (aus Alkohol), Schmelzp. 118 bis 119°, *Dibenzoat*, $C_{32}H_{26}O_4$, analog mit Benzoylchlorid erhalten. Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 169 bis 170°. Das dicke Öl, das als Hauptprodukt der Reduktion des Zimtaldehyds entsteht, scheidet allmählich noch Hydrocinnamoin aus. Beim Destillieren des Öles erhält man unter Verkohlung ein braunes Destillat, aus dem ein *Kohlenwasserstoff*, $C_{19}H_{14}$, in weißen Blättchen (Schmelzp. 205 bis 207°) sich abscheidet, der vielleicht Phenyl-α-naphtyläthylen darstellt. *Tr.*

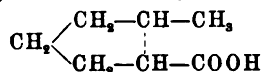
Edmund O. von Lippmann. Über das Vorkommen von Cholesterin in Produkten der Rübenzuckerfabrikation[2]). — Vor 12 Jahren hatte Verfasser schon aus einer Schaumdecke, die auf den eingekochten Nachprodukten einer belgischen Rübenzuckerfabrik sich ausgeschieden hatte, ein Cholesterin nachgewiesen, das er mit dem Phytosterin von Hesse identisch erklärt hatte. Auch später ist er nochmals dem Stoffe gelegentlich einer anderen Untersuchung von Scheideschlamm begegnet. Als neuerdings eine eigentümliche Schaumbildung auf dem Ablaufsirup von einem Rohzucker auf cholesterinähnliche Substanzen geprüft wurde, konnte nach vielen Bemühungen ein in weißen, fettglänzenden Blättern kristallisierender Körper isoliert werden, der nach der Untersuchung von E. Winterstein und Schulze als gewöhnliches tierisches *Cholesterin* (Schmelzp. 145°) erkannt wurde. Die Analyse führte zu der Formel $C_{26}H_{44}O$, der Körper gab die Liebermannsche Cholesterinreaktion, hatte das Drehungsvermögen $\alpha_D = -40{,}23°$ und liefert denselben Benzoylester wie das gewöhnliche Cholesterin. Es ist dieser Körper also von dem früher beschriebenen Phytosterin (Schmelzp. 133°) verschieden. *Tr.*

[1]) Ber. 32, 1296—1297. — [2]) Daselbst, S. 1210—1212.

V i n z e n z H u m n i c k i. Über das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus[1]). — Aus den menschlichen Fäces dargestelltes *Koprosterin* schmolz bei 95 bis 96°, $[\alpha]_D = +24°$. *Acetylkoprosterin*, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Koprosterin bereitet. Nadeln. Schmelzp. 85°. *Propionylkoprosterin*, Nadeln. Schmelzp. 92°. *Benzoylkoprosterin*, durch Erhitzen von Koprosterin und Benzoylchlorid auf 140° gewonnen. Rechtwinklige Tafeln. Schmelzp. 114 bis 115°. *Cinnamylkoprosterin* wird durch Zusammenschmelzen von Koprosterin und Cinnamylchlorid bei 130° dargestellt. Schmelzp. 169°. Rechtwinklige Säulen. *Cinnamylcholesterin*. Tafeln. Schmelzp. 149°. *Bromacetylkoprosterin*, aus Koprosterin und Bromacetylchlorid. Schmelzp. 118°. Cholesterin geht durch die Darmfäulnis in Koprosterin über, doch gelingt es nicht, Cholesterin in vitro durch Fäulnis zu Koprosterin zu reduzieren. Die Fäces der Hunde enthalten nur Cholesterin, kein Koprosterin. Aus den Pferdefäces konnte ein von Koprosterin verschiedenes, reduziertes Cholesterin, das *Hippokoprosterin*, isoliert werden, dessen Formel noch nicht sicher festgestellt wurde. Kurze Nadeln. Schmelzp. 74 bis 75°. *Tr.*

Säuren mit 2 At. Sauerstoff.

W. M a r k o w n i k o w. Über die Struktur der Säure $C_7H_{12}O_2$ von A s c h a n[2]). — Die von A s c h a n[3]) aus dem kaukasischen Naphta isolierte Säure $C_7H_{12}O_2$, der er den Namen Hexanaphtencarbonsäure gibt, erweist sich nach den Versuchen vom Verfasser als *o-Methylpentamethylencarbonsäure*,



und ist isomer mit der durch Reduktion der Benzoësäure erhaltenen Cyklohexacarbonsäure. Verfasser stellt sie dar durch Esterifizierung der Naphtasäuren und nachherige Verseifung des erhaltenen Methylesters durch alkoholische Alkalilauge. Er erhält für die reine Säure dieselben Konstanten wie A s c h a n. Siedep. 215 bis 216°; $d_0^0 = 0{,}9711$; $d_0^{18,5} = 0{,}9568$. Zur Feststellung der Struktur wird das Amin dargestellt. Das Ammoniumsalz der Säure dissoziiert bereits bei 160° ($b = 85$ mm); das Amid muß

[1]) Diss. Freiburg (Schweiz) 1898; Ref. Chem. Centr. 70, I, 369; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1763. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 241—250. — [3]) Ber. 23, 867; JB. f. 1890, S. 1791 ff.

daher durch Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung der Säure und Erhitzen des Reaktionsgemisches nach Vertreibung des Äthers in zugeschmolzenen Röhren auf 230 bis 240° während sechs Stunden hergestellt werden. Das Amid kristallisiert aus heißem Wasser und schmilzt bei 121 bis 123,5°. Es wird nach Hoogewerff und van Dorp[1]) ins Amin übergeführt, das sich sowohl seinen physikalischen Konstanten nach, als auch gemäß den Eigenschaften seiner Salze mit dem aus dem sekundären Nitromethylpentamethylen hergestellten o-Amin[2]) als vollkommen identisch erweist. Die erhaltene Säure zeigt genau dieselbe Struktur, wie die von Perkin und Colmann[3]) dargestellte, doch muß hier ein besonderer Fall der physikalischen Isomerie vorliegen, da die Konstanten deutlich voneinander abweichen. Verfasser läßt die Frage offen. Aus dem Silbersalz der Säure wird der Methylester durch Erwärmen mit Jodmethyl dargestellt. Siedep. 164 bis 166°; $d_0^0 = 0{,}92297$; $d_0^{20} = 0{,}905092$. In den höheren und niederen Fraktionen der Naphtensäuremethylester sind viele Fettsäuren enthalten und findet Verfasser Anhaltspunkte für das Vorhandensein der Methylcapronsäure und der 1,3-Methylcyklobutancarbonsäure. *Lj.*

W. Sernow. Bromhexahydro-o-toluylsäure und ihre Derivate[4]). — Die nach dem Verfahren von W. Markownikow[5]) dargestellte Hexahydro-o-toluylsäure gibt beim Behandeln mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor nur ein Bromierungsprodukt, die *Bromhexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{13}BrO_2$, welche, aus heißer Ameisensäure und dann aus heißem Petroläther umkristallisiert, gut ausgebildete, fast undurchsichtige Kristalle bildet, die nach Messungen von Wernadsky der prismatischen Klasse des monosymmetrischen Systems angehören. In Aceton, Äther und Alkohol ist die Bromhexahydro-o-toluylsäure leicht, in Benzol, Petroläther und Ameisensäure schwer, in Wasser und konzentrierter Bromwasserstoffsäure nicht löslich, sie schmilzt bei 97°. Sie gibt keine Salze, beim Kochen mit Wasser und Alkalien wird sie in die *Oxy-1-hexahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{14}O_3$, übergeführt, welche bei 109° schmilzt und sich leicht in Aceton und Äther, schwerer in kaltem Petroläther und Benzol löst. 20 g der Säure lösen sich bei 19° in 1 Liter Wasser. Das *Natriumsalz*, $C_8H_{13}O_3Na . 5 H_2O$,

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 6, 386; JB. f. 1887, S. 630, 1975. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 214—240. — [3]) Ber. 21, 739; Chem. Soc. J. 53, 185; JB. f. 1888, S. 871, 1900. — [4]) Ber. 32, 1167—1175; J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 365—375. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. 25, 631.

bildet in Wasser äußerst leicht lösliche, lange, durchsichtige, an der Luft verwitternde Nadeln oder Prismen. Das *Silbersalz* erscheint als wenig charakteristischer, kristallinischer, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser etwas leichter löslicher Niederschlag. Eine schwach saure Natriumsalzlösung gibt mit Zink-, Mangan- und Bleisalzen weiße Fällungen, mit Kupfersalz einen fast weißen, mit Kobaltsalz einen hell rosenroten Niederschlag, mit Nickel- und Cadmiumsalz deutlich kristallinische Niederschläge, dagegen mit Salzen des Quecksilberoxyds, Silbers, Baryums und Calciums keine Fällungen. Die beim Erwärmen der Bromhexahydro-o-toluylsäure mit 10proz. Ätznatronlösung in alkoholischer Lösung entstehende *Äthoxy-1-hexahydro-o-toluylsäure*, $C_{10}H_{18}O_3$, kristallisiert aus konzentrierter Ameisensäure in großen, gut ausgebildeten, bei 81° schmelzenden, in Aceton und Petroläther leicht löslichen Tafeln. Sie vereinigt sich in reinem Zustande nicht mit Brom und wird in der Kälte von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. 3,4 g der Säure lösen sich bei 15,5° in 1 Liter Wasser. Neben der Oxy-1-hexahydro-o-toluylsäure entsteht beim Kochen der Bromhexahydro-o-toluylsäure noch eine ungesättigte Säure, und lassen sich beide Säuren durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und Petroläther trennen, indem beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung der Säuren mit Petroläther die ungesättigte Säure in diesen übergeht, während die Oxysäure in Wasser gelöst bleibt. Die ungesättigte Säure, welche auch beim Erwärmen der bromierten Säure mit Ameisensäure auf 100° und beim anderthalbstündigen Erhitzen der bromierten Säure mit Chinolin auf 150° erhalten wird, wurde als die *Δ^6-Tetrahydro-o-toluylsäure*, $C_8H_{12}O_2$, erkannt. Sie kristallisiert aus Wasser oder konzentrierter Ameisensäure in gut ausgebildeten, langen, bei 87° schmelzenden, in Petroläther, Aceton und Alkohol leicht, in Wasser und konzentrierter Ameisensäure schwerer löslichen Nadeln. 0,73 g der Säure lösen sich bei 15,5° in 1 Liter Wasser. Die Säure entfärbt schnell Kaliumpermanganatlösung und gibt beim Behandeln mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäurelösung in der Kälte ein kristallinisches, bei 100 bis 104° schmelzendes *Hydrobromid* und beim Behandeln mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung ein kristallinisches, unter Gasentwickelung bei 155 bis 156° schmelzendes *Dibromid*, $C_8H_{12}Br_2O_2$. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure gibt die Bromhexahydro-o-toluylsäure nicht die ursprüngliche Hexahydro-o-toluylsäure, sondern eine ihr isomere flüssige, als *cis-Hexahydro-o-toluylsäure* bezeichnete Säure. Die Anilide der beiden Säuren zeigen eine sehr bedeutende Schmelzpunktsdifferenz. Während

das *Anilid* der ursprünglichen Hexahydro-o-toluylsäure scharf bei 153° schmilzt und aus Petroläther und Aceton in langen, seideglänzenden Nadeln kristallisiert, schmilzt das *Anilid der cis-Hexahydro-o-toluylsäure* bei 109 bis 111°, bildet kleine, in Form unregelmäßiger, sternförmiger Aggregate gruppierte Blättchen und ist anscheinend in einigen Lösungsmitteln leichter löslich, wie das Anilid der ursprünglichen Hexahydro-o-toluylsäure. *Wt.*

Alfred Einhorn. Über die Reduktion der Benzylamincarbonsäuren. [Zweite Abhandlung][1]). — Im Verfolg seiner Untersuchungen über die Reduktion der Benzylamincarbonsäuren[2]) studierte Verfasser das Verhalten der *p-Benzylamincarbonsäure*, der *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure* und der *Phenylamidoessigsäure* gegenüber Natrium und siedendem Amylalkohol und erhielt dabei sowohl aus der p-Benzylamincarbonsäure, als auch aus der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure zwei cis-trans-isomere, hexahydrierte Säuren. Die aus der *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure* gewonnene feste, in Alkalien lösliche *Hexahydrosäure* wird als die trans-Säure, die flüssige, in Alkalien unlösliche *Hexahydrosäure* als die cis-Säure bezeichnet. Von den beiden *hexahydrierten p-Benzylamincarbonsäuren* wird, da mit Sicherheit nicht festgestellt werden konnte, welche der Säuren die cis- und welche die trans-Verbindung ist, die niedriger, zwischen 220 und 229° schmelzende als die α- und die höher, zwischen 270 und 280° schmelzende als *β-Hexahydrobenzylamincarbonsäure* bezeichnet. Da N-freie Reaktionsprodukte bei der Reduktion der Benzylamincarbonsäuren der p-Reihe mit Natrium und Amylalkohol in faßbarer Menge nicht entstehen, wurde versucht, die *p-Methylolhexahydrobenzoësäure* auf andere Weise zu erhalten. Die Überführung der p-Methylbenzoësäure mit Natrium und Amylalkohol in die Hexahydrosäure gelang aber nicht. Auch der Versuch, die β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure mit salpetriger Säure in eine hydroaromatische Diazoverbindung überzuführen und aus dieser die p-Methylolhexahydrobenzoësäure zu gewinnen, gelang nicht. Die bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure entstehende *Diazosäure*, $C_6H_{10}(-CH_3N_2O, -COOH)$, gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion nicht, kuppelt weder in saurer noch in alkalischer Lösung mit Basen und Phenolen, schmilzt bei 183°, ist gegen siedendes Wasser sehr beständig und geht beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in eine N-freie, chlorhaltige Säure über,

---

[1]) Ann. Chem. 310, 189—194. — [2]) Daselbst 300, 156; JB. f. 1898, S. 1799.

deren Konstitution aber noch nicht festgestellt werden konnte. Während es nicht gelingt, aus der cis-p-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure nennenswerte Mengen Äthylamin abzuspalten, und auch das Methylammoniumoxydhydrat der Säure erst beim Behandeln mit Ätzkali eine N-freie, ungesättigte, hydroaromatische Säure, wahrscheinlich *Methylentetrahydrobenzoësäure*, $CH_2{=}C_6H_7{-}COOH$, liefert, wird das Methylammoniumoxydhydrat der trans-Säure auch durch Ätzkali nicht angegriffen. Ganz abweichend von der o- und p-Benzylamincarbonsäure verhält sich die *Phenylamidoessigsäure* gegenüber Natrium in siedender, amylalkoholischer Lösung. Bei derselben findet nämlich keine Hydrierung statt, dagegen wird ein Teil der Säure in *Phenylisoamylamidoessigsäure* übergeführt, welche beim Erhitzen in Kohlensäure und Benzylisoamylamin zerfällt. *Wt.*

Alfred Einhorn und Carl Ladisch. Reduktion der p-Benzylamincarbonsäure[1]). — Die Reduktion der p-Benzylamincarbonsäure[2]) wurde in der Art vorgenommen, daß 3 g salzsaure p-Benzylamincarbonsäure in einer aus 2 g Natrium und 30 g Amylalkohol hergestellten Natriumamylatlösung fein verteilt, mit 70 g Amylalkohol versetzt, bei Siedetemperatur nach und nach 8 g Natrium hinzugegeben und nach Lösung des Metalles innerhalb einer Viertelstunde etwa noch 200 g Amylalkohol und 20 g Natrium hinzugegeben und die Reduktion so innerhalb zwei Stunden zu Ende geführt wurde. Die Trennung der so erhaltenen salzsauren Salze der α- und β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure geschieht mit Methylalkohol, worin nur das salzsaure Salz der α-Säure in der Kälte löslich ist, während das salzsaure Salz der β-Säure in der Kälte darin ungelöst bleibt. Die *β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_8H_{15}NO_2 = C_6H_{10}(-CH_2-NH_3, -CO-O)$, welche aus dem Chlorhydrat durch frisch gefälltes Silberoxyd freigemacht wird, kristallisiert aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aceton in kleinen, hygroskopischen, zwischen 220 und 229° sich unter Gasentwickelung zersetzenden, in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Äther und Aceton, Essigäther und Chloroform schwer löslichen Würfeln. In Kalilauge ist sie unlöslich und wird ihr daher eine betaïnartige Konstitution zugeschrieben. Das *salzsaure* Salz, $C_8H_{15}NO_2 . HCl$, bildet würfelförmige, in Wasser und heißem Äthylalkohol leicht, in heißem Methylalkohol mäßig, in kaltem Methylalkohol und Chloroform nicht lösliche, zwischen 260 und 268° sich

[1]) Ann. Chem. 310, 194—204. — [2]) Daselbst 300, 156; JB. f. 1898, S. 1799.

zersetzende Kristalle. Das *bromwasserstoffsaure Salz*, $C_8H_{15}NO_2.HBr$, kristallisiert aus methylalkoholischer Lösung auf Zusatz von Aceton in Würfeln und ist in Wasser, Alkohol und heißem Aceton leicht, in Chloroform schwer, in Äther und Essigäther nicht löslich. Das *jodwasserstoffsaure Salz*, $C_8H_{15}NO_2.HJ.2H_2O$, erscheint aus Eisessig kristallisiert in kleinen, 2 Mol. Kristallwasser enthaltenden, zwischen 190 und 195° unter Gasentwickelung und Schwärzung schmelzenden Würfeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich aus wässeriger Lösung in orangefarbenen, bei 234° unter Gasentwickelung schmelzenden Tafeln aus. Das *Golddoppelsalz*, $C_8H_{15}NO_2.HCl.AuCl_3$, bildet, aus heißem Wasser kristallisiert, feine, gelbe, zu Büscheln vereinigte, unter Zersetzung zwischen 208 und 223° schmelzende Nadeln. Die *α-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_8H_{15}NO_2 = C_6H_{10}(-CH_2-NH_2, -COOH)$, wird in analoger Weise, wie die β-Säure, aus dem Chlorhydrat mit Silberoxyd gewonnen und kristallisiert aus Weingeist unter Zusatz von Aceton in würfelförmigen, bei 270° erweichenden, aber bei 280° noch nicht schmelzenden, in Alkalien leicht, in Weingeist nicht leicht, in absolutem Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Aceton nicht löslichen Kristallen. Das *salzsaure Salz*, $C_{18}H_{15}NO_2.HCl$, bildet dicke, unter vorherigem Erweichen bei 260° schmelzende Blättchen. Das *Platindoppelsalz*, $(C_8H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, kristallisiert aus heißem Wasser in dicken, mattgelben, unter Zersetzung bei 260° schmelzenden Nadeln. Das *Golddoppelsalz* erscheint, aus Wasser kristallisiert, in salmiakähnlichen, unter Zersetzung zwischen 150 und 160° schmelzenden Gebilden. Das beim Erwärmen des salzsauren Salzes in methylalkoholischer Lösung entstehende *salzsaure Salz des Methyläthers*, $C_9H_{17}NO_2.HCl$, kristallisiert aus Essigäther in undeutlichen, zwischen 195 und 200° unter Bräunung schmelzenden Blättchen. Die beim Behandeln der salzsauren α-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure (1 g) in wässeriger Lösung (30 g) mit Ätzkali (2 g) und Benzylchlorid (1 g) entstehende *Benzoyl-α-hexahydro-p-benzylamincarbonsäure*, $C_{15}H_{19}NO_3 = C_6H_{10}(-CH_2-NHCOC_6H_5, -COOH)$, bildet lange, verfilzte, unter Zersetzung bei 177 bis 178° schmelzende Nadeln. Beim dreistündigen Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° spaltet sie sich wieder in ihre Komponenten. Beim 12stündigen Kochen mit Amylalkohol und Natrium wird die salzsaure β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure in das salzsaure Salz der α-Hexahydrosäure umgewandelt. Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz der β-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure entsteht eine *Säure*, $C_8H_{14}N_2O_3$, deren

Natur noch nicht aufgeklärt ist. Sie bildet weiße, prismatische, unter Zersetzung bei 183° schmelzende Nadeln, löst sich in Soda und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt, gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion nicht, vereinigt sich in saurer oder alkalischer Lösung weder mit Phenolen, noch mit aromatischen Basen und geht beim einstündigen Kochen mit konzentrierter Salzsäure in eine neue chlorhaltige, unter Zersetzung bei 262° schmelzende, aus Holzgeist in Blättchen kristallisierende Säure über. Im Gegensatz zu der β-Verbindung gibt die angesäuerte α-Hexahydro-p-benzylamincarbonsäure mit Natriumnitrit in der Kälte, wie es scheint, ein stickstofffreies Reaktionsprodukt. Die endlich nach dem Verfahren von Mellinghof[1]) aus ω-Chlor-p-toluylsäure dargestellte *p-Methylolbenzoësäure* gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol ein Gemisch von zwei Säuren, welche durch Äther getrennt werden. Die in Äther lösliche Säure stellt ein amorphes, in Aceton, Chloroform und Benzol unlösliches, unscharf zwischen 140 und 147° schmelzendes Pulver dar und ist weder die gesuchte Hexahydro-p-methylolbenzoësäure, noch eine der bekannten beiden Hexahydro-p-toluylsäuren, sondern wahrscheinlich die *p-Dihexahydrodibenzyldicarbonsäure*, $C_6H_{10}(-CH_2,-COOH)(COOH-,CH_2-)C_6H_{10}$. Die in Äther unlösliche Säure ist ebenfalls amorph und schmilzt noch nicht bei 260°. *Wt.*

Alfred Einhorn und Stavros C. Papastavros. Über die Reduktion der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure[2]). — Die als Ausgangsmaterial für die Darstellung der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure dienende ω-Chlor-p-toluylsäure wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ihre absolut alkoholische Lösung in den eine farblose, ölige, zwischen 260 und 280° siedende Flüssigkeit darstellenden *ω-Chlor-p-toluylsäure-Äthyläther*, $C_{10}H_{11}O_2Cl = C_6H_4(-CH_2Cl,-COOC_2H_5)$, übergeführt, welcher beim Behandeln mit der 2 Mol. entsprechenden Menge Diäthylamin in alkoholischer Lösung in den *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure-Äthyläther*, $C_{14}H_{21}NO_2 = C_6H_4[-CH_2-N(C_2H_5)_2,-COOC_2H_5]$, übergeht. Dieser ist ein stark basisches, bei 277 bis 280° siedendes Öl, welches aus der Luft Kohlensäure anzieht und durch 30stündiges Kochen mit Wasser verseift wird. Das *salzsaure Salz*, $C_{14}H_{21}NO_2 . HCl$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in feinen, weißen, bei 210° schmelzenden Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{21}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$,

1) Ber. 22, 3207; JB. f. 1889, S. 661 ff. — 2) Ann. Chem. 310, 205—217.

bildet kleine, goldgelbe, bei 213° schmelzende Prismen. Das *Golddoppelsalz*, $C_{14}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$, erscheint, aus Alkohol kristallisiert, in gelben Nadeln. Das beim etwa dreistündigen Kochen von ω-Chlor-p-toluylsäureamid (10 Tle.) mit Diäthylamin (7 Tln.) entstehende *p-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid*, $C_{12}H_{18}N_2O_2 = C_6H_4[-CH_2-N(C_2H_5)_2, -CONH_2]$, bildet feine, bei 152° schmelzende Blättchen. Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung in weißen, bei 208° schmelzenden Kristallen aus. Die beim Kochen der ω-Chlor-p-toluylsäure mit Diäthylamin entstehende *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{17}NO_2 = C_6H_4[-CH_2-N(C_2H_5)_2, -COOH]$, scheidet sich aus einer Lösung von Alkohol und Benzol in salmiakähnlichen, bei 150° schmelzenden Kristallen aus. Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_{17}NO_2.HCl$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, bei 185° schmelzenden Blättchen, aus Wasser in prächtigen, 2 Mol. Kristallwasser enthaltenden Prismen und gibt beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Säure. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus wässeriger Lösung in orangefarbenen, bei 202 bis 203° schmelzenden Prismen aus. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$, bildet gelbe, flache, bei 156° unter Bräunung schmelzende Blättchen. Das *Pikrat* erscheint in langen, gelben, bei 174 bis 176° schmelzenden Nadeln. Die beim Auflösen von ω-Chlor-p-toluylsäure (1 Tl.) in konzentrierter Salpetersäure (6 Tle.) bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur sich bildende und hellgelbe, bei 139° schmelzende Nadeln darstellende *ω-Chlor-p-nitrotoluylsäure* geht beim dreiviertelstündigen Erwärmen in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diäthylamin in das *salzsaure Salz der Nitro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_4 . HCl = C_6H_3[-NO_2, -COOH, -CH_2-N(C_2H_5)_2.HCl]$, über, welches aus Weingeist in kleinen, bei 225° schmelzenden Prismen kristallisiert. Die Reduktion der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure erfolgt am besten in der Weise, daß man 5 g salzsaures p-Diäthylbenzylamincarbonsäure in $^1/_2$ Liter Amylalkohol löst, von dieser Lösung zunächst 100 ccm auf 100° erwärmt, in diese Lösung 2 bis 3 g Natrium in kleinen Stücken einträgt und die Einwirkung in der Weise unter beständigem, gelindem Sieden der Flüssigkeit zu Ende führt, daß man abwechselnd von der amylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Säure und Natriumstücken hinzugibt, bis schließlich 30 g Metall verbraucht sind, was nach zweieinhalb bis drei Stunden der Fall ist. Die nach beendeter Reaktion nach dem Verdünnen mit etwa 400 ccm Wasser von der alkalischen Flüssigkeit getrennte amylalkoholische Lösung enthält die gebildete *cis-Hexahydrodi-*

äthylbenzylamincarbonsäure. Die die trans-Säure enthaltende alkalische Flüssigkeit wird zur Entfernung des in ihr noch enthaltenen Amylalkohols mit Äther extrahiert, danach angesäuert, die saure Flüssigkeit wieder mit Äther extrahiert, dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, wobei das *salzsaure Salz der trans-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl$, in Lösung geht, welches aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther in glänzenden, sehr hygroskopischen, bei 195° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in goldgelben, prismatischen, bei 153° schmelzenden Nadeln aus. Die durch Digerieren des salzsauren Salzes in wässeriger Lösung mit Silberoxyd gewonnene freie *trans-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2$, bildet kleine, unscharf zwischen 85 und 90° schmelzende Kristalle. Das *Pikrat*, $C_{18}H_{26}N_4O_9$, erscheint, aus Wasser kristallisiert, in Nadeln und schmilzt bei 163 bis 164°. Die in der amylalkoholischen Flüssigkeit enthaltene cis-Hexahydrosäure wird dieser durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und das so gewonnene *salzsaure Salz der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl$, fällt aus konzentriert alkoholischer Lösung in feinen, bei 166° schmelzenden Nadeln aus. Das salzsaure Salz der trans-Säure (3 g) wird durch Lösen in Amylalkohol (200 ccm) und Behandeln mit Natrium (18 bis 20 g) bei etwa 100° in das bei 166° schmelzende salzsaure Salz der cis-Säure übergeführt. Die durch Behandeln ihres salzsauren Salzes in konzentriert wässeriger Lösung mit festem Alkali gewonnene *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_3$, stellt ein in Alkalien unlösliches, zwischen 275 und 280° siedendes, farbloses, betäubend riechendes Öl dar. Sie besitzt wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien eine betaïnähnliche Konstitution. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$, bildet goldgelbe, prismatische Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{18}H_{26}N_4O_9$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben, bei 163° schmelzenden Nadeln. Der *Äthyläther*, $C_{12}H_{27}NO_2$, ist ein farbloses, im Vakuum bei 200° siedendes, in Wasser unlösliches Öl. Sowohl die Säure, wie der Äthyläther geben beim Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre sirupöse Jodmethylate, welche beide durch Behandeln mit Silberoxyd in wässeriger Lösung in dasselbe *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäuremethylammoniumoxydhydrat*, $C_{13}H_{27}NO_3$, übergehen, das aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther in Nadeln kristallisiert, die bei 142° schmelzen. Die Esterverbindung ist hierbei also gleichzeitig verseift worden. Bei

bildet kleine, goldgelbe, bei 213° schmelzende Prismen. Das *Golddoppelsalz*, $C_{14}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$, erscheint, aus Alkohol kristallisiert, in gelben Nadeln. Das beim etwa dreistündigen Kochen von ω-Chlor-p-toluylsäureamid (10 Tle.) mit Diäthylamin (7 Tln.) entstehende *p-Diäthylbenzylamincarbonsäureamid*, $C_{12}H_{18}N_2O_2 = C_6H_4[-CH_2-N(C_2H_5)_2, -CONH_2]$, bildet feine, bei 152° schmelzende Blättchen. Das *salzsaure Salz* scheidet sich aus absolut alkoholischer Lösung in weißen, bei 208° schmelzenden Kristallen aus. Die beim Kochen der ω-Chlor-p-toluylsäure mit Diäthylamin entstehende *p-Diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{17}NO_2 = C_6H_4[-CH_2-N(C_2H_5)_2, -COOH]$, scheidet sich aus einer Lösung von Alkohol und Benzol in salmiakähnlichen, bei 150° schmelzenden Kristallen aus. Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_{17}NO_2.HCl$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, bei 185° schmelzenden Blättchen, aus Wasser in prächtigen, 2 Mol. Kristallwasser enthaltenden Prismen und gibt beim Behandeln mit Silberoxyd die freie Säure. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus wässeriger Lösung in orangefarbenen, bei 202 bis 203° schmelzenden Prismen aus. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$, bildet gelbe, flache, bei 156° unter Bräunung schmelzende Blättchen. Das *Pikrat* erscheint in langen, gelben, bei 174 bis 176° schmelzenden Nadeln. Die beim Auflösen von ω-Chlor-p-toluylsäure (1 Tl.) in konzentrierter Salpetersäure (6 Tle.) bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur sich bildende und hellgelbe, bei 139° schmelzende Nadeln darstellende *ω-Chlor-p-nitrotoluylsäure* geht beim dreiviertelstündigen Erwärmen in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Diäthylamin in das *salzsaure Salz der Nitro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{16}N_2O_4 . HCl = C_6H_3[-NO_2, -COOH, -CH_2-N(C_2H_5)_2.HCl]$, über, welches aus Weingeist in kleinen, bei 225° schmelzenden Prismen kristallisiert. Die Reduktion der p-Diäthylbenzylamincarbonsäure erfolgt am besten in der Weise, daß man 5 g salzsaures p-Diäthylbenzylamincarbonsäure in $^1/_2$ Liter Amylalkohol löst, von dieser Lösung zunächst 100 ccm auf 100° erwärmt, in diese Lösung 2 bis 3 g Natrium in kleinen Stücken einträgt und die Einwirkung in der Weise unter beständigem, gelindem Sieden der Flüssigkeit zu Ende führt, daß man abwechselnd von der amylalkoholischen Lösung des salzsauren Salzes der Säure und Natriumstücken hinzugibt, bis schließlich 30 g Metall verbraucht sind, was nach zweieinhalb bis drei Stunden der Fall ist. Die nach beendeter Reaktion nach dem Verdünnen mit etwa 400 ccm Wasser von der alkalischen Flüssigkeit getrennte amylalkoholische Lösung enthält die gebildete *cis-Hexahydrodi-*

äthylbenzylamincarbonsäure. Die die trans-Säure enthaltende alkalische Flüssigkeit wird zur Entfernung des in ihr noch enthaltenen Amylalkohols mit Äther extrahiert, danach angesäuert, die saure Flüssigkeit wieder mit Äther extrahiert, dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, wobei das *salzsaure Salz der trans-Hexahydrodiäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl$, in Lösung geht, welches aus einem Gemisch von Methylalkohol und Essigäther in glänzenden, sehr hygroskopischen, bei 195° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$, scheidet sich aus salzsäurehaltigem Wasser in goldgelben, prismatischen, bei 153° schmelzenden Nadeln aus. Die durch Digerieren des salzsauren Salzes in wässeriger Lösung mit Silberoxyd gewonnene freie *trans-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2$, bildet kleine, unscharf zwischen 85 und 90° schmelzende Kristalle. Das *Pikrat*, $C_{18}H_{26}N_4O_9$, erscheint, aus Wasser kristallisiert, in Nadeln und schmilzt bei 163 bis 164°. Die in der amylalkoholischen Flüssigkeit enthaltene cis-Hexahydrosäure wird dieser durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und das so gewonnene *salzsaure Salz der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl$, fällt aus konzentriert alkoholischer Lösung in feinen, bei 166° schmelzenden Nadeln aus. Das salzsaure Salz der trans-Säure (3 g) wird durch Lösen in Amylalkohol (200 ccm) und Behandeln mit Natrium (18 bis 20 g) bei etwa 100° in das bei 166° schmelzende salzsaure Salz der cis-Säure übergeführt. Die durch Behandeln ihres salzsauren Salzes in konzentriert wässeriger Lösung mit festem Alkali gewonnene *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure*, $C_{12}H_{23}NO_3$, stellt ein in Alkalien unlösliches, zwischen 275 und 280° siedendes, farbloses, betäubend riechendes Öl dar. Sie besitzt wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalien eine betaïnähnliche Konstitution. Das *Golddoppelsalz*, $C_{12}H_{23}NO_2.HCl.AuCl_3$, bildet goldgelbe, prismatische Nadeln. Das *Pikrat*, $C_{18}H_{26}N_4O_9$, kristallisiert aus heißem Wasser in gelben, bei 163° schmelzenden Nadeln. Der *Äthyläther*, $C_{12}H_{27}NO_2$, ist ein farbloses, im Vakuum bei 200° siedendes, in Wasser unlösliches Öl. Sowohl die Säure, wie der Äthyläther geben beim Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohre sirupöse Jodmethylate, welche beide durch Behandeln mit Silberoxyd in wässeriger Lösung in dasselbe *cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäuremethylammoniumoxydhydrat*, $C_{13}H_{27}NO_3$, übergehen, das aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther in Nadeln kristallisiert, die bei 142° schmelzen. Die Esterverbindung ist hierbei also gleichzeitig verseift worden. Bei

dem Versuche, aus der cis-Hexahydro-p-diäthylbenzylamincarbonsäure und ihren Derivaten die stickstoffhaltige Gruppe abzuspalten, ergab es sich, daß die freie Säure und ihr Äthyläther bei der Destillation über Ätzkali oder Kaliumcarbonat nur minimale Mengen eines betäubend riechenden Öles bildeten, das zur Untersuchung nicht ausreichte, und daß das Jodmethylat der Säure beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge und ihr Methylammoniumoxydhydrat beim Kochen mit Wasser keine stickstofffreien Verbindungen lieferten. Kocht man aber das Methylammoniumoxydhydrat mit konzentrierter Kalilauge (1 : 1) und trägt noch weitere Kalistücke in die Schmelze ein, so erhält man beim Ansäuern der in Wasser gelösten Schmelze eine ungesättigte *Säure*, $C_8H_{10}O_2$, welche aus Ligroin in feinen, leicht sublimierbaren, bei 164° schmelzenden Nadeln kristallisiert und momentan in Sodalösung Kaliumpermanganat und in Chloroformlösung allmählich die 4 Atomen entsprechende Menge Brom entfärbt, wonach sie möglicherweise die *Methylentetrahydrobenzoësäure*, $CH_2=C_6H_7$ –COOH, sein könnte. Das aus der trans-Säure gewonnene *Jodmethylat* stellt einen braunen, nicht kristallisierenden Sirup dar und das aus diesem gewonnene *Methylammoniumoxydhydrat* kristallisiert aus Alkohol und Essigäther in feinen Nadeln. Beide ließen sich durch energische Behandlung mit Ätzkali bisher nicht in eine stickstofffreie Verbindung überführen. *Wt.*

Eduard Buchner. Über Δ'-Cykloheptencarbonsäure[1]. — Verfasser, welcher früher gemeinsam mit A. Jacobi[2] auf die große Übereinstimmung zwischen der bei 51 bis 53° schmelzenden *Suberencarbonsäure (Δ'-Cykloheptencarbonsäure)* und der isomeren, bei 47 bis 50° schmelzenden, sogenannten Δ'-Äthylcyklopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter hingewiesen hatte, hält, gegenüber der von R. Willstätter[3] ausgesprochenen Ansicht, daß sich die völlige Identität beider Säuren ergeben würde, beide Säuren für nicht indentisch, da das Suberencarbonamid bei 126° schmilzt, während das Amid der Δ'-Äthylcyklopentencarbonsäure von Einhorn und Willstätter[4] nach deren Angaben bei 134 bis 135° bezw. 130 bis 131° schmilzt. *Wt.*

Ludwig Gattermann. Zur Synthese aromatischer Carbonsäuren[5]. — Verfasser hat die früher von ihm[6] ausgearbeitete Methode, mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion unter An-

---

[1]) Ber. 32, 705—707. — [2]) Ber. 31, 400; JB. f. 1898, S. 1765. — [3]) Ber. 31, 1547; JB. f. 1898, S. 2215. — [4]) Ber. 31, 2506; JB. f. 1898, S. 2235. — [5]) Ber. 32, 1116—1121. — [6]) Ann. Chem. 244, 79; Ber. 23, 1190; JB. f. 1888, S. 759 ff.; f. 1890, S. 1754 ff.

wendung von Harnstoffchlorid aus aromatischen Kohlenwasserstoffen bezw. Phenoläthern Carbonsäureamide bezw. Carbonsäuren darzustellen, in folgender Weise vereinfacht: Die Lösung des Kohlenwasserstoffs oder Phenoläthers (1 Tl.) in Schwefelkohlenstoff (5 bis 10 Tln.) wird in einem kleinen Rundkolben unter Wasserkühlung mit der gleichen bis doppelten Gewichtsmenge frisch dargestellten, fein gepulverten Aluminiumchlorids versetzt, das mit dem Kolben verbundene, aus schwer schmelzbarem Glase bestehende, rechtwinkelig gebogene Einleitungsrohr in seinem horizontalen Teile mit gut entwässerter Cyanursäure ($^1/_2$ bis 1 Tl.) beschickt, das Kölbchen in Wasser von 30 bis 40° getaucht, über die Cyanursäure ein mäßiger Strom von gasförmiger, trockener Salzsäure geleitet, welche einem mit geschmolzenem Salmiak und konzentrierter Schwefelsäure beschickten Kippschen Apparate entnommen wird, und die Cyanursäure dann mit einer recht großen Flamme kräftig erhitzt. Nachdem bei Anwendung von etwa 5 g Cyanursäure diese im Verlauf von etwa 15 Minuten bis auf einen minimalen Rest verschwunden ist, hört man mit dem Einleiten von Salzsäure auf, erhitzt zur Vollendung der Synthese noch kurze Zeit, gießt von dem aus zwei Schichten bestehenden Reaktionsgemische die obere schwefelkohlenstoffhaltige ab, wäscht den Rückstand mit etwas Schwefelkohlenstoff ab und zersetzt dann das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Eiswasser. Die sich hierbei abscheidenden Säureamide werden abgepreßt und zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Für die Verseifung der Amide hat Verfasser das von Bauveault[1]) angegebene Verfahren dahin abgeändert, daß das Amid mit soviel verdünnter Schwefelsäure von etwa 20 bis 30 Proz. bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird, bis eben Lösung eingetreten ist. Dann läßt man durch eine bis auf den Boden des Gefäßes in die Flüssigkeit eintauchende Pipette allmählich das Anderthalbfache bis Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge einer 5- bis 10proz. Natriumnitritlösung einfließen, wobei sich die Säure in fester Form oder auch ölig unter Entweichen von Stickstoff und Stickoxyden abscheidet. Die abfiltrierte Rohsäure wird zur Trennung von etwa noch beigemengtem Amid mit Sodalösung oder Natronlauge behandelt, vom ungelösten Amid abfiltriert und aus der alkalischen Lösung die reine Carbonsäure mit Mineralsäuren ausgefällt. Das auf solche Weise aus 2 g in 20 ccm Schwefelkohlenstoff gelöstem und mit 6 g Aluminiumchlorid versetztem Isodurol und 4 g Cyanursäure

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 9, 368—373; JB. f. 1893, S. 995 f.

dargestellte *Isodurolcarbonsäureamid*, $C_{11}H_{15}NO$, kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 141 bis 142° schmelzenden Nadeln und die aus demselben durch Verseifung mit Natriumnitrit erhaltene *Isodurolcarbonsäure*, $C_{11}H_{14}O_2$, aus Ligroin in farblosen, bei 164 bis 165° schmelzenden Prismen. Bei dem *Durol* führt die neue Modifikation der Harnstoffchloridsynthese nicht zum Ziel. Man erhält dagegen das gewünschte Amid unter Anwendung von fertigem Harnstoffchlorid, wenn man in großer Verdünnung und mit wenig Aluminiumchlorid unter Eiskühlung arbeitet und die Reaktion schon nach kurzer Zeit unterbricht. Die aus dem so gewonnenen Amid erhaltene *Durolcarbonsäure* schmilzt nicht, wie früher (l. c.) angegeben, bei 112°, sondern erst bei 177°. Das aus 5 g Diphenyl, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure bei 40° dargestellte *Amid*, $C_6H_4(-C_6H_5, -CO-NH_2)$, kristallisiert aus Eisessig in farblosen, bei 222 bis 223° schmelzenden Nadeln und die aus diesem erhaltene *Diphenyl-p-carbonsäure*, $C_6H_4(-C_6H_5, -COOH)$, schmilzt bei 218°. Das aus Harnstoffchlorid und Phenylpropyläther gewonnene *Amid*, $C_6H_4(-OC_3H_7, -CONH_2)$, bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, farblose, bei 154° schmelzende Nadeln und liefert bei der Verseifung die bei 142° schmelzende *Propyläther-p-oxybenzoësäure*. Das aus 5 g Carvacrolmethyläther, 50 g Schwefelkohlenstoff, 8 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure bei 40° erhaltene *Amid*, $C_6H_2(-CH_3, -C_3H_7, -OCH_3, -CONH_2)$, scheidet sich aus verdünnt alkoholischer Lösung in farblosen, bei 163 bis 164° schmelzenden Nadeln aus und die aus demselben gewonnene *Säure*, $C_{12}H_{16}O_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, bei 154 bis 155° schmelzenden Nadeln. Das in analoger Weise aus Harnstoffchlorid und Carvacroläthyläther erhaltene *Amid*, $C_{13}H_{19}NO_2$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln und die aus demselben bei der Verseifung erhaltene *Säure*, $C_{13}H_{18}O_3$, aus Wasser in farblosen, bei 133° schmelzenden Nadeln. Das aus 5 g o-Chloranisol, 15 g Schwefelkohlenstoff, 5 g Aluminiumchlorid und 3 g Cyanursäure bei 40° dargestellte *Amid*, $C_6H_3(-OCH_3, -Cl, -CONH_2)$, fällt aus der wässerigen Lösung in farblosen, bei 193° schmelzenden Nadeln aus und liefert bei der Verseifung die schon von Schall und Dralle[1]) beschriebene, bei 213° schmelzende *Chloranissäure*. Das in analoger Weise aus o-Bromanisol und Harnstoffchlorid gewonnene *Amid*, $C_8H_8NBrO_2$, kristallisiert aus Wasser in farblosen, bei 185° schmelzenden

---

[1]) Ber. 17, 2529; JB. f. 1885, S. 997 ff.

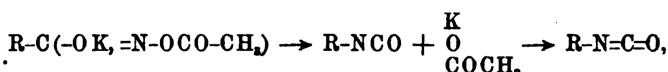
Schuppen und gibt bei der Verseifung die bekannte, bei 217° schmelzende *Bromanissäure.* *Wt.*

E. Emmet Reid. Untersuchung über die Hydrolyse von Säureamiden[1]). — Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren werden die *Säureamide* bekanntlich in die entsprechenden Ammoniumsalze übergeführt, welche unter dem Einfluß der Säure in die freie Säure umgewandelt werden. So erhält man beim Verseifen von Benzamid benzoësaures Ammonium und aus diesem unter dem Einfluß der Säure freie Benzoësäure. Wäre es nun möglich, an irgend einem Zeitpunkte der Reaktion den als Ammoniumsalz vorhandenen Stickstoff und neben diesem auch den als Amid noch vorhandenen Stickstoff frisch zu bestimmen, so hätte man damit ein Mittel an der Hand, den Verlauf der Hydrolyse der Säureamide zu verfolgen. Tatsächlich kann dieses mit frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd geschehen. Verfasser fand nämlich, daß, während die Amide von dem Magnesiumhydroxyd nicht angegriffen werden, die Ammoniumsalze beim Kochen mit Magnesiumhydroxyd vollständig zersetzt werden. Durch Behandeln der Amide mit Ätzalkalien wird dann ihr Stickstoff auch bestimmt. Verfasser verfuhr nun derart, daß er abgewogene Mengen der Amide eine bestimmte Zeit der Einwirkung von verdünnten Säuren oder Alkalien von bestimmter Konzentration bei einer bestimmten Temperatur unterwarf und in bestimmten Mengen der Lösungen in bestimmten Zwischenräumen den als Ammoniumsalz und den als Amid vorhandenen Stickstoff bestimmte. Die zahlreichen, vom Verfasser angestellten Versuche ergaben, daß Gruppen in Meta- und Parastellung einigen, aber wenig scharfen, verzögernden Einfluß auf den Grad der Hydrolyse ausüben. Die mit o-substituierten Benzamiden angestellten Versuche zeigten, daß alle Gruppen in dieser Stellung einen merklichen, schützenden Einfluß auf die Amidgruppe ausüben, der von der Natur der Gruppe abhängt. Besonders stark ist der Einfluß der Nitrogruppe in dieser Hinsicht. Die Resultate stimmen im allgemeinen mit den von V. Meyer erhaltenen überein, ausgenommen, daß bei der Bildung der Estersalze das Molekulargewicht der Gruppen von weit größerem Einfluß zu sein scheint, als ihre Natur. *Wt.*

Johannes Thiele und R. H. Pickard. Über Umlagerung von Hydroxamsäuren[2]). — Die Verfasser suchten festzustellen, ob die acylierten Hydroxamsäuren allgemein nach dem Schema:

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 284—348. — [2]) Ann. Chem. 309, 189—205.



reagieren, wobei dann bei Gegenwart von Wasser symmetrisch bisubstituierte Harnstoffe, bei Gegenwart von Ammoniak oder Aminen unsymmetrische Harnstoffe, bei Gegenwart von Alkoholen Urethane zu erwarten waren. Zu dem Ende wurden Acetyl- und Benzoylderivate der Benzhydroxamsäure, Zimthydroxamsäure, Hydrozimthydroxamsäure, Phenylessighydroxamsäure und Acethydroxamsäure untersucht. Diese Acetyl- und Benzoylderivate lassen sich mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid aus den Hydroxamsäuren leicht darstellen, reagieren sauer, zeigen keine Eisenchloridreaktion, und geben leicht lösliche, alkalisch reagierende, beim Erhitzen verpuffende Kaliumsalze. Durch Alkaliüberschuß werden sie sehr leicht in die Hydroxamsäuren zurückverwandelt. Nur die Acetyl- und Benzoylderivate der Benzhydroxamsäure gaben glatt die erwarteten Reaktionen. Bei den Abkömmlingen der Phenylessigsäure und Hydrozimtsäure ging nur noch die Zersetzung der Kaliumsalze der Acetyl- bezw. Benzoylhydroxamsäuren mit Wasser glatt von statten, indem sie zu dem Dibenzylharnstoff und Diphenäthylharnstoff, $(C_6H_5CH_2CH_2\text{–}NH)_2CO$ [1]), führte. Die Bildung gemischter Harnstoffe gelang hier nur noch in einem Falle (Phenylbenzylharnstoff), die der Urethane gar nicht mehr. Das Acetyl bezw. Benzoyl wird eben zu leicht unter Rückbildung der Hydroxamsäuren abgespalten. Umgekehrt ließen sich aus den Kaliumsalzen der Acetyl- und Benzoylzimthydroxamsäure durch Wasser oder Amine keine durch das Radikal Cinnamenyl $C_6H_5CH{=}CH$-substituierte Harnstoffe erhalten. Dagegen liefert die Einwirkung von Alkoholen ziemlich glatt Ester der Cinnamenylcarbaminsäure. Diese zerfällt beim Verseifen ihrer Ester unter Bildung von Phenylacetaldehyd. Aus Diacethydroxamsäure und Soda wurde als Spaltungsprodukt des zuerst entstehenden Dimethylharnstoffs Methylamin erhalten. Die beiden Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäuren hätten durch Acetylierung und Ringschließung unter gleichzeitiger Umlagerung die beiden bis jetzt nicht bekannten Naphtylurazole liefern sollen, die Reaktion gelang aber nicht. Das Derivat des α-Naphtylhydrazins ist sehr schwer acetylierbar, bei energischer Acetylierung entsteht direkt ein Triacetylderivat, das sich nicht zu einem Urazol kondensieren ließ. Das β-Derivat war überhaupt nicht glatt acetylierbar. Das aus Acetylbenzhydroxamsäure durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali

[1]) Das Radikal $C_6H_5CH_2CH_2$ wird als „Phenäthyl" bezeichnet.

dargestellte *acetylbenzhydroxamsaure Kalium*, $C_8H_8NO_3K$, bildet in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösliche Blättchen und gibt beim Erwärmen in wässeriger Lösung *Diphenylharnstoff*. Beim Erwärmen von acetylbenzhydroxamsaurem Kalium oder auch von Dibenzhydroxamsäure mit verdünntem Ammoniak erhält man bei 147° schmelzenden *Monophenylharnstoff*. Beim Kochen von dibenzhydroxamsaurem Kalium mit absolutem Alkohol und einem geringen Überschuß von Anilin bildet sich aus jedem Molekül Kaliumsalz ein Molekül *Diphenylharnstoff* vom Schmelzp. 235°. Ebenso entsteht mit Monoäthylanilin bei 91° schmelzender *α-Phenyl-β-phenyläthylharnstoff* und mit Äthylamin in wässerig alkoholischer Lösung *Phenyläthylharnstoff*. Beim zweistündigen Kochen von dibenzhydroxamsaurem Kalium (3 g) mit Alkohol (15 ccm) und Hydrazinhydrat (1 g) am Rückflußkühler und schließlichem Eindampfen der Masse zur Trockne erhält man bei 122° schmelzendes *Phenylcarbaminsäurehydrazid*, $C_6H_5NH-CONH-NH_2$. Beim achtstündigen Kochen des Kaliumsalzes der Acetylbenzhydroxamsäure oder der Dibenzhydroxamsäure bildet sich bei 51,5° schmelzendes *Phenylurethan*. Bei Anwendung von Methylalkohol erhält man den bei 47° schmelzenden *Phenylcarbaminsäure-Methyläther*. Die durch Behandeln einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (70 g) in Methylalkohol (300 ccm) mit einer Lösung von Natrium (23 g) in Äthylalkohol (300 ccm) und Versetzen des so erhaltenen Gemisches nach dem Erkalten mit Zimtsäure-Äthyläther (176 g) und einer Lösung von Natrium (23 g) in Äthylalkohol (350 ccm) gewonnene Zimthydroxamsäure, welche schöne, farblose, bei 108 bis 110° schmelzende Tafeln bildet, wird durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur in die *Acetylzimthydroxamsäure*, $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_5-CH=CH-C(-OH, =N-OCOCH_3)$, übergeführt, welche aus Benzol in farblosen, glänzenden, bei 112° schmelzenden, in Alkohol, Eisessig und Benzol löslichen, in Äther und Wasser etwas, in Ligroin nicht löslichen Tafeln kristallisiert. Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{10}NO_3K$, bildet farblose, in Methylalkohol ziemlich, in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht lösliche Flocken, verpufft beim Erhitzen und zersetzt sich an feuchter Luft unter Gelbfärbung. Die beim Behandeln gleicher Moleküle Zimthydroxamsäure und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung mit überschüssigem trockenem Kaliumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Benzoylzimthydroxamsäure*, $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5-CH=CH-C(-OH, =N-OCOC_6H_5)$, kristallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden, bei 144° schmelzenden, in Wasser und Äther unlöslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{16}H_{12}NO_3K$,

erscheint in kleinen, alkalisch reagierenden Nadeln. Sowohl die Acetyl- als auch die Benzoylzimthydroxamsäure setzten sich mit Ammoniak und Aminen nicht in die erwarteten Cinnamenylharnstoffe um. Bei der Einwirkung von Methyl- und Äthylalkohol gehen sie aber glatt in die Ester der Cinnamenylcarbaminsäure über. Der so gewonnene *Cinnamenylcarbaminsäure-Methyläther*, $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5-CH{=}CH-NH-COOCH_3$, bildet perlmutterglänzende, bei 115° schmelzende Tafeln, der *Cinnamenylcarbaminsäure-Äthyläther*, $C_{11}H_{13}NO_2 = C_6H_5-CH{=}CH-NH-COOC_2H_5$, schwach gelbliche, bei 89° schmelzende Nadeln. Beide Ester geben bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali bei 204 bis 207° siedenden *Phenylacetaldehyd*. Die durch Vermischen einer Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 70 g salzsaurem Hydroxylamin in 300 ccm Methylalkohol, Versetzen des Gemisches mit 178 g Hydrozimtsäure-Äthyläther und einer Lösung von 34 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol und vierstündiges Erwärmen des so erhaltenen Gemisches auf 45 bis 50° erhaltene *Hydrozimthydroxamsäure*, $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5CH_2CH_2-C(-OH,{=}NOH)$, kristallisiert aus Benzol in langen, farblosen, glänzenden Nadeln, oder auch in breiten, flachen, glänzenden Tafeln, schmilzt bei 78° und löst sich sehr leicht in heißem Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol. Ihre wässerige, sauer reagierende Lösung wird von Eisenchlorid intensiv kirschrot gefärbt. Das *Kupfersalz*, $C_9H_{11}NO_2Cu$, ist ein voluminöser, grüner Niederschlag. Die durch Behandeln der Hydrozimthydroxamsäure, mit Essigsäureanhydrid in der Wärme entstehende *Acetylhydrozimthydroxamsäure*, $C_{11}H_{13}NO_3 = C_6H_5CH_2CH_2-C(-OH, {=}N-OCOCH_3)$, kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden, bei 99° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser leicht, in Benzol und Essigsäure schwer löslichen Tafeln. Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_{12}NO_3K$, und das Ammoniumsalz bilden beide kleine Nadeln. Die beim Versetzen einer wässerigen Hydrozimthydroxamsäurelösung mit Natriumacetat und Benzoylchlorid entstehende *Benzoylhydrozimthydroxamsäure*, $C_{16}H_{15}NO_3 = C_6H_5CH_2CH_2-C(-OH, {=}N-O-COC_6H_5)$, bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, lange, glänzende, bei 117° schmelzende, in Alkohol leicht, in Äther etwas, in Wasser nicht lösliche Nadeln. Das Kalium- und Ammoniumsalz gleichen den analogen Salzen der Acetylsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Acetyl- oder Benzoylhydrozimthydroxamsäure in wässeriger Lösung erhält man den aus verdünntem Alkohol in großen, flachen Tafeln oder kleinen Nadeln kristallisierenden und bei 137°

schmelzenden *symmetrischen Diphenäthylharnstoff*, $C_{17}H_{20}N_2O$ $= (C_6H_5-CH_2-CH_2-NH)_2CO$. Andere Harnstoffe und Urethane durch Einwirkung von Aminen und von Alkohol auf die Kaliumsalze der Acetyl- und Benzoylhydrozimthydroxamsäure oder auch auf die freien Säuren zu gewinnen, gelang nicht. Die durch Zersetzen von 70 g salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung mit 23 g in 300 ccm absolutem Alkohol gelöstem Natrium und vierstündiges Erwärmen dieses mit 164 g Phenylessigsäure-Äthyläther und einer Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol versetzten Gemisches auf 50 bis 60° dargestellte *Phenylessighydroxamsäure*, $C_8H_9NO_2 = C_6H_5-CH_2-C(-OH, =NOH)$, erscheint, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, in langen, glänzenden Nadeln oder breiten Tafeln, schmilzt bei 121° und ist in Wasser und Äther wenig, in Alkohol leichter löslich. Das *Kupfersalz*, $C_8H_9NO_3Cu$, stellt einen voluminösen, grünen Niederschlag dar. Die durch Behandeln der Phenylessighydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid erhaltene *Acetylphenylessighydroxamsäure*, $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5-CH_2-C(-OH, =N-OCOCH_3)$, scheidet sich aus ihrer Lösung in verdünntem Alkohol in langen, seideglänzenden, bei 121° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in heißem Wasser wenig, in Äther unlöslichen Nadeln aus. Das *Kaliumsalz*, $C_{10}H_{10}NO_3K$, bildet weiße, sehr leicht lösliche Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser gibt die Äthylphenylessighydroxamsäure den bei 157° schmelzenden *symmetrischen Dibenzylharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2O$. Statt des zu erwartenden Monobenzylharnstoffs erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Acetylphenylbenzhydroxamsäure das Ammoniumsalz der Phenylessighydroxamsäure bezw. Dibenzylharnstoff, welcher auch neben Essigäther beim Kochen des Kaliumsalzes mit absolutem Alkohol entsteht. Beim Kochen des acetylphenylessighydroxamsauren Kaliums mit Anilin und absolutem Alkohol erhält man den bei 168° schmelzenden *symmetrischen Phenylbenzylharnstoff*, $C_{14}H_{14}N_2O$. Läßt man *Diacethydroxamsäure* in verdünnter wässeriger Lösung mit $^1/_2$ Mol. Soda über Nacht stehen, so bildet sich *symmetrischer Dimethylharnstoff*, welcher beim Kochen mit Natronlauge *Methylamin* liefert. Die beim dreistündigen Erwärmen einer heißen, konzentrierten, alkoholischen, mit der doppelten theoretischen Menge möglichst konzentrierter Hydroxylaminlösung versetzten Lösung von Naphtylhydrazidoxalester entstehende *α-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure*, $C_{12}H_{11}N_3O_2$ $= \alpha-C_{10}H_7-NHNHCO-C(-OH, =NOH)$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in schwach gelben, federförmigen, bei 184,5° schmelzenden, in den meisten Lösungsmitteln schwer, am

leichtesten noch in Alkohol und Benzol löslichen Kristallen aus. Sie zeigt die Bülowsche Reaktion der Hydrazide und die Eisenreaktion der Hydroxamsäuren, wird aber in wässeriger Lösung durch Kupferacetat nicht gefällt. Beim Behandeln der α-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure mit Essigsäureanhydrid erhält man ein amorphes, unter Zersetzung bei 155° schmelzendes *Triacetylderivat*, $C_{18}H_{17}N_3O_6 = \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{–}N(C_2H_3O)N(C_2H_3O)\text{–}CO\text{–}C(\text{–}OH, =OCOCH_3)$, welches aber auf keine Weise unter Ringbildung zu einem Urazol kondensiert werden konnte. Die ebenso wie die α-Verbindung dargestellte *β-Naphtylhydrazidoxalhydroxamsäure*, $C_{12}H_{11}N_3O_3 = \beta\text{-}C_{10}H_7\text{–}NH\text{–}NH\text{–}CO\text{–}C(\text{–}OH, =NOH)$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, gelben, unter Zersetzung bei 167° schmelzenden, in Wasser und Alkohol wenig, in Benzol nicht, in alkalischen Flüssigkeiten leicht löslichen Nadeln. Ihre Lösungen geben die Eisenchloridreaktion der Hydroxamsäuren. Die Säure in glatter Weise zu acetylieren, gelang nicht. *Wt.*

Constantin Fahlberg in Salbke-Westerhüsen a. d. Elbe. Verfahren zur Darstellung von Benzoësäure durch Hydrolyse. [D. R.-P. Nr. 101 682][1]). — *Benzoësäure* kann sehr leicht in reinem Zustande erhalten werden durch Behandeln der Sulfoderivate derselben mit überhitztem Wasserdampf in Gegenwart eines Überschusses von konzentrierter Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist insbesondere wertvoll für die Aufarbeitung der Sulfoderivate der Benzoësäure (m- und p-Sulfobenzoësäure, m- und p-Sulfaminbenzoësäure und deren Ester, m- und p-Benzoësulfosäurediamid u. s. w.) bei der Saccharinfabrikation. *Sd.*

P. N. Raikow. Zur Prüfung der „medizinischen" Benzoësäure auf Verfälschung mit „technischer" Benzoësäure[2]). — Für medizinische Zwecke ist nur die aus Harz durch Sublimation gewonnene *Benzoësäure* gestattet, aber nicht technische, aus Toluol gewonnene, weil diese stets im Kern gebundenes Chlor enthält, indem bei der Chlorierung des Toluols stets eine sekundäre Reaktion mit Chlorierung des Kerns stattfindet. Dieses Chlor in der technischen *Benzoësäure* läßt sich nun leicht mit Hilfe der vom Verfasser[3]) beschriebenen Reaktion mit Phloroglucinvanillin auf Salzsäure schnell und sicher nachweisen. Man verbrennt etwas Substanz in der Öse eines Platindrahtes und hält ein mit dem Gemisch benetztes Porzellanschälchen über die Flamme. Rotfärbung zeigt Chlor an. Während selbst aus Siambenzoëharz,

---

[1]) Patentbl. 20, 206. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 2, 121—127; Ref. Chem. Centr. 70, I, 1043—1044. — [3]) Chemikerzeit. 22, 20; JB. f. 1898, S. 840.

sowie geringeren Harzen sublimierte Benzoësäure sich als völlig chlorfrei erwies, waren alle aus Apotheken bezogenen Harzbenzoësäuren chlorhaltig. Das Chlorprodukt läßt sich durch fraktionierte Sublimation oder Kristallisation aus der technischen Benzoësäure absolut nicht entfernen. Folgende aus Toluolbenzoësäure dargestellte Verbindungen erwiesen sich ebenfalls als chlorhaltig. Benzoësäureanhydrid, Benzylalkohol, Benzoylacetat, Benzonitril, Benzamid, Benzaldehyd, Mandelsäure und Methylbenzoat. Dagegen waren chlorfrei: Benzoylphenylhydrazin, alle drei Nitrobenzoësäuren und Amidobenzoësäuren, Benzylidenaceton und Äthylbenzoat. *Wt.*

Alfred Tingle. Der Einfluß von Substituenten auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Benzoësäure [1]). — Verfasser untersuchte die Wirkung, welche die Einführung eines Alkalimetalls in die Carboxylgruppe der *Benzoësäure* auf die elektrische Leitungsfähigkeit derselben ausübt, wie diese Wirkung sich mit dem Atomgewicht des eingeführten Metalls ändert und welche Wirkung auf die elektrische Leitungsfähigkeit ausgeübt wird, wenn in einem solchen Alkalisalze der Benzoësäure ein Wasserstoffatom in der Ortho- oder Parastellung durch eins der schwereren Halogenatome ersetzt wird. Untersucht wurden das *Lithium-*, *Natrium-*, *Kalium-*, *Rubidium-* und *Cäsiumsalz der Benzoësäure*, das *Natrium-* und *Kaliumsalz* der *o-Jodbenzoësäure*, das *Natrium-*, *Kalium-*, *Rubidium-* und *Cäsiumsalz* der *p-Jodbenzoësäure*, das *Natrium-* und *Kaliumsalz* der *o-Brombenzoësäure* und das *Natrium-*, *Kalium-*, *Rubidium-* und *Cäsiumsalz* der *p-Brombenzoësäure*. Es ergab sich, daß die Differenzen in der elektrischen Leitungsfähigkeit bei den korrespondierenden Salzen nicht die gleichen sind, wie es nach dem Gesetz von Kohlrausch sein sollte, und zwar ist die Abweichung von der Regel bei den Natrium- und Kaliumsalzen der Jodbenzoësäuren größer, als in den Salzen, welche diese Metalle mit Säuren von geringerem Molekulargewicht bilden. *Wt.*

C. Schall. Zur Elektrolyse der Benzoësäure [2]). — Verfasser erhielt beim 20 Minuten langen Durchleiten eines elektrischen Stromes von 100 Volt zwischen starken, durchlochten, silbernen Elektroden (3 bis 4 mm Distanz, 19 qcm Oberfläche) in einer Lösung von *benzoësaurem Natrium* in geschmolzener *Benzoësäure* als Produkt einen Absatz einer festen, bräunlichen, silberhaltigen, organischen Substanz zwischen den Elektroden, aus welchem eine geringe Menge von Kristallen von *Diphenyl* isoliert werden konnte.

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 792—803. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 6, 102—103.

Hiernach werden durch genügend starke, elektrische Ströme aus einer Auflösung von benzoësaurem Natrium in geschmolzener Benzoësäure Produkte erzeugt, welche sich wie Kohlenwasserstoffe verhalten, und es hat sich hier zum erstenmal gezeigt, daß aromatische Säuren unter geeigneten Versuchsbedingungen durch den elektrischen Strom eine ganz analoge Zersetzung erleiden können, wie die hauptsächlichste, längst bekannte Zerlegung der Fettsäuren. *Wt.*

A. Werner und W. Skiba. Über Umlagerungen in der Benzhydroxamsäuregruppe[1]). — Die Verfasser versuchten, durch Behandeln von Benzhydroximsäurechlorid, C_6H_5–C(=N–OH, –Cl), in absolut ätherischer Lösung mit scharf getrocknetem m-chlorbenzoësaurem Silber die *m-Chlorbenzoylbenzhydroximsäure*, C_6H_5 –C(=N–OH, –O–CO–C_6H_4Cl), darzustellen, erhielten statt derselben aber ein Gemisch der kurzprismatische, farblose, bei 156° schmelzende Kristalle darstellenden *m-Chlorbenzoylbenzhydroxamsäure*, C_6H_5–C(=N–O–CO–C_6H_4Cl, –OH), mit *Benzildioximhyperoxyd*, (C_6H_5 –C=N–O)(C_6H_5–C=N–O), vom Schmelzp. 114 bis 115°. Auch bei der Einwirkung von m-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid wurde die *m-Nitrobenzoylhydroximsäure* nicht erhalten, sondern statt derselben neben dem bei 114 bis 115° schmelzenden Benzildioximhyperoxyd und m-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 140° in der Hauptsache *m-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, C_6H_5–CO–NH–O–CO–C_6H_4–NO_2, in farblosen, zu Rosetten vereinigten, bei 147 bis 148° schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Einwirkung von p-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid ergab ebenfalls ein Gemisch von Benzildioximhyperoxyd, p-Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 238° und von *p-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, welche stark glänzende, farblose, bei 172° schmelzende Kriställchen darstellt. Die bei der Einwirkung von o-nitrobenzoësaurem Silber auf Benzhydroximsäurechlorid gewonnene *o-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_{10}N_2O_5$, bildet, aus Alkohol kristallisiert, nadelförmige Kristalle, aus Ligroin kristallisiert, parallel verwachsene Prismen und schmilzt bei 130 bis 131°. Bei der Einwirkung von m-nitrobenzoësaurem Silber auf m-Nitrobenzhydroximchlorid wurde ebenfalls nicht *Di-m-nitrobenzhydroximsäure*, NO_2–C_6H_4–C(=N–OH, –O–CO–C_6H_4–NO_2), sondern neben dem nadelförmige, bei 182 bis 184° schmelzende Kristalle darstellenden *m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd* und bei 140° schmelzender m-Nitrobenzoësäure in der Hauptsache die weiße, bei 153 bis

[1]) Ber. 32, 1654—1666.

154° schmelzende Nadeln bildende *m-Nitrobenzoyl-m-nitrobenzhydroxamsäure*, NO_2–C_6H_4–CO–NH–O–CO–C_6H_4–NO_2, erhalten, welche auch zusammen mit *m-Nitrobenzhydroxamsäure* bei der Einwirkung von m-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin entsteht. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, daß man salzsaures Hydroxylamin (18 g) in Wasser (300 g) löst, mit einem Überschuß von Soda (1½ Mol.) versetzt und in diese Lösung gepulvertes m-Nitrobenzoylchlorid (50 g) in kleinen Portionen einträgt. Das aus einem Gemisch von m-Nitrobenzhydroxamsäure und m-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure bestehende Reaktionsprodukt wird zur Trennung der beiden Körper mit warmem Alkohol ausgezogen, wobei die *m-Nitrobenzhydroxamsäure* in Lösung geht, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol weiße, bei 151° schmelzende Kügelchen bildet. Bei der Einwirkung von benzoësaurem Silber auf m-Nitrobenzhydroximsäurechlorid bilden sich hauptsächlich bei 182 bis 184° schmelzendes *m-Dinitrobenzildioximhyperoxyd* und bei 120° schmelzende Benzoësäure und daneben nur in geringerer Menge centimeterlange, bei 153 bis 154° schmelzende Kristallnadeln darstellende *Benzoyl-m-nitrobenzhydroxamsäure*, NO_2–C_6H_4–CO–NH–O–CO–C_6H_5, welche mit der oben beschriebenen, bei 147 bis 148° schmelzenden m-Nitrobenzoylbenzhydroxamsäure, C_6H_5–CO–NH–O–CO–C_6H_4–NO_2, isomer ist. Bei der Einwirkung von p-nitrobenzoësaurem Silber auf p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid gelang es weder die *Di-p-nitrobenzhydroximsäure*, noch die p-Nitrobenzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure aus dem Reaktionsprodukte zu isolieren. In demselben wurde nur bei 196 bis 198° schmelzendes *p-Dinitrobenzildioximhyperoxyd* und bei 237° schmelzende p-Nitrobenzoësäure nachgewiesen. Die *p-Nitrobenzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, $C_{14}H_9N_3O_7$, wurde bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf Hydroxylamin neben *p-Nitrobenzhydroxamsäure*, $C_7H_6N_2O_4$, vom Schmelzp. 177° in glänzenden, bei 173 bis 176° schmelzenden Nadeln gewonnen. Bei der Einwirkung endlich von benzoësaurem Silber auf p-Nitrobenzhydroximsäurechlorid wurde als Produkt nur bei 196 bis 198° schmelzendes *p-Dinitrobenzildioximhyperoxyd*, aber nicht *Benzoyl-p-nitrobenzhydroxamsäure*, NO_2–C_6H_4–CO–NH–O–CO–C_6H_5, erhalten, welche, aus p-Nitrobenzhydroxamsäure und Benzoylchlorid dargestellt, feine, farblose, bei 178° schmelzende Blättchen bildet und mit der bei 172° schmelzenden p-Nitrobenzylbenzhydroxamsäure, C_6H_5–CO–NH–O–CO–C_6H_4–NO_2, isomer ist. Die Versuche ergeben, daß bei der Einwirkung von Silbersalzen organischer Säuren auf die Hydroximsäurechloride, an Stelle der erwarteten neuen Repräsentanten der

Dibenzhydroximsäurereihe, Acylbenzhydroxamsäuren, benzildioximhyperoxydartige Verbindungon und Benzoësäuren entstehen. Die Substituenten im Phenylrest des Hydroximsäurechlorids oder der Säure des Silbersalzes wirken hierbei aber in hervorragendem Maße auf die Richtung der Zersetzung ein. Während in einzelnen Fällen das Endprodukt hauptsächlich aus Acylbenzhydroxamsäure besteht, erhält man von dieser in anderen Fällen fast nichts, sondern in der Hauptsache Benzildioximhyperoxydkörper. Im allgemeinen drängt der Eintritt der Nitrogruppe in einen der aromatischen Kerne die Bildung der Acylhydroxamsäure zurück, während er die Bildung von Dioximhyperoxyden begünstigt. *Wt.*

A. Werner und C. Bloch. Über o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid und Umwandlungsprodukte desselben [1]). — Das aus alkoholischer Lösung sich in dicken Nadeln, aus wässeriger Lösung in feinen, fadenartigen, sich leicht verfilzenden Kristallen abscheidende, bei 75 bis 76° schmelzende o-Chlorbenzaldoxim wird durch Behandeln mit Chlor in Chloroformlösung (zehnfache Gewichtsmenge) bei gewöhnlicher Temperatur in *o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid*, $ClC_6H_4-C(=NOH,-Cl)$, übergeführt, welches nur in Gestalt eines nicht erstarrenden Öles erhalten wurde, aus dem sich zuweilen geringe Mengen bei 55 bis 66° schmelzender Kristalle abschieden. Möglicherweise stellt dieses ölige Produkt das Gemisch der beiden Stereoisomeren:

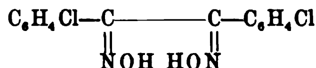


dar. Durch Behandeln mit der zehnfachen Menge alkoholischem Ammoniak wird das o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid in das aus Wasser in nadeligen Kristallen, aus Alkohol in dicken Säulen kristallisierende, bei 117° schmelzende, in Säuren wie auch in Laugen lösliche und in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig leicht, in Wasser schwer lösliche *o-Chlorbenzenylamidoxim*, $C_6H_4Cl-C(=N-OH,-NH_2)$, übergeführt. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_8N_2OCl_2$, fällt auf Zusatz von Äther zu seiner alkoholischen Lösung in kleinen, bei 225° schmelzenden, in Wasser und Alkohol leicht, in den sonstigen organischen Solventien aber schwer, bezw. nicht löslichen Nädelchen aus. Das *Nitrat*, $C_7H_8ClN_3O_4$, kristallisiert aus seiner wässerigen Lösung in kleinen, bei 237° schmelzenden Nadeln. Der *Benzoylester*, $C_6H_4Cl-C(-NH_2,=NOCOC_6H_5)$, bildet, aus Alkohol kristallisiert, derbe, bei 162° schmelzende, in ver-

---

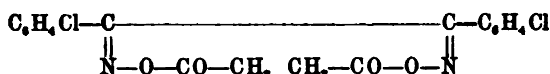
[1]) Ber. 32, 1975—1985.

dünnten Säuren lösliche, in Alkalien und Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in Benzol und Ligroin schwer lösliche Nadeln. Beim Schmelzen und auch beim längeren Kochen seiner alkoholischen Lösung geht er unter Wasserabspaltung in das *o-Chlorbenzenylazoxim*, C_6H_4Cl–C(–N=, =N–O–O–)C–C_6H_5, über, welches weiße, bei 165° schmelzende, in Äther und Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol und Ligroin schwer lösliche Nädelchen bildet. Das beim Erhitzen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid in absolut ätherischer Lösung mit etwas mehr als der gleichen Menge Anilin gewonnene *o-Chlorbenzenylanilidoxim*, C_6H_4Cl–C(–NHC_6H_5, =NOH), fällt aus verdünnt alkoholischer Lösung in seideglänzenden, bei 140° schmelzenden, in Säuren und Alkalien löslichen, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser, Ligroin und Eisessig schwer löslichen Nadeln aus. Das analog dargestellte *o-Chlorbenzenyl-o-toluidoxim*, C_6H_4Cl–C(–NH–C_6H_4–CH_3, =NOH), erscheint in Nadeln, die bei 173° schmelzen. Das in gleicher Weise gewonnene *o-Chlorbenzenylpiperidoxim*, C_6H_4Cl–C(–NC_5H_{10}, =NOH), bildet schön ausgebildete, glänzende, bei 165° schmelzende, in Säuren und Alkalien lösliche, in Wasser dagegen unlösliche und in Äther und Alkohol leicht, in Ligroin und Eisessig schwer lösliche Rhomboëder. Das durch Erhitzen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid im Kölbchen zum Sieden dargestellte *o-Dichlordibenzenylazoxim*, C_6H_4Cl–C(–N=, =N–O–)C–C_6H_4Cl, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in verfilzten, bei 93° schmelzenden Nädelchen. Das durch zweistündiges Kochen von o-Chlorbenzhydroximsäurechlorid mit verdünnter Natronlauge gewonnene *o-Dichlorbenzildioximhyperoxyd*, (C_6H_4Cl–C=N–O)(C_6H_4Cl–C=N–O), bildet, aus Alkohol kristallisiert, bei 131° schmelzende, in Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Wasser und Ligroin nicht lösliche Nadeln und verhält sich Säuren und Basen gegenüber indifferent. Durch Reduktion mit Zinkstaub (5 g) und der berechneten Menge mit Alkohol verdünntem Eisessig (2,4 g) wird es (3 g) in alkoholischer Lösung (40 ccm) in *o-Dichlorbenzilsyndioxim*:

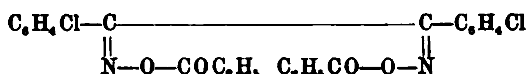


verwandelt, welches sich aus der alkoholischen Lösung in gelblich weißen, bei 226 bis 227° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Benzol und verdünnten Alkalien leicht, in Ligroin schwer, in Wasser nicht löslichen Nädelchen ausscheidet. Beim Kochen in alkoholischer

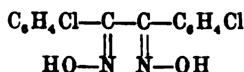
Lösung geht es in die unten näher beschriebene, bei 270° schmelzende Antiverbindung über. Durch 12stündiges Behandeln mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur wird das Synoxim in den feine, bei 129° schmelzende, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwer, in Wasser, Ligroin und Eisessig nicht lösliche Nadeln darstellenden *o-Dichlorbenzilsyndioximdiacetylester*:



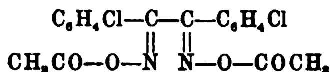
übergeführt. Der in analoger Weise erhaltene *o-Dichlordibenzilsyndioximdipropionylester*:



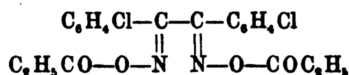
schmilzt bei 97° und ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwer, in Wasser, Ligroin und Eisessig nicht löslich. Das, wie schon oben bemerkt, beim längeren Kochen des Syndioxims in alkoholischer Lösung entstehende *o-Dichlorbenzilantidioxim*:



kristallisiert aus Benzol in mikroskopischen, bei 270° schmelzenden, in Äther, Eisessig und verdünnten Alkalien leicht, in Alkohol, Benzol und Ligroin schwer, in Wasser nicht löslichen Nädelchen. Der durch Lösen des Antidioxims in der doppelten Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid in der Siedehitze gewonnene *o-Dichlorbenzilantidioximdiacetylester*:

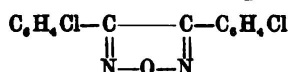


fällt aus der alkoholischen Lösung in bei 157° schmelzenden, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol wenig, in Wasser, Ligroin und Eisessig nicht löslichen Kristallen aus. Der analog dargestellte *o-Dichlorbenzilantidioximdipropionylester*:



kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 105° schmelzenden, in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwer, in Wasser, Eisessig und Ligroin nicht löslichen Nadeln. Durch verdünnte Alkalien

wird sowohl der Diacetylester, als auch der Dipropionylester zu dem Antidioxim verseift. Das *Di-o-chlorphenylfurazan*:



endlich, welches beim Erwärmen sowohl des o-Dichlorbenzilsyndioximdiacetylesters, als auch des o-Dichlorbenzilsyndioximdipropionylesters mit Kalilauge auf dem Wasserbade erhalten wird, bildet, aus Alkohol kristallisiert, schöne, bei 107° schmelzende, gegen Säuren und Alkalien indifferente, in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol leicht, in Ligroin wenig, in Wasser nicht lösliche Säulen. *Wt.*

Ch. Rabaut. Über die Verseifung des Benzonitrils[1]). — Nach Ansicht des Verfassers erscheint die von Radsziszewski[2]) geforderte Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bei der Umwandlung des *Benzonitrils* in Benzamid nicht notwendig. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzonitril mit verdünnter Kalilauge erhielt er *Benzamid* in fast theoretischer Ausbeute. 10 g Benzonitril gaben beim Erhitzen mit 6 g Ätzkali 98 Proz., beim Erhitzen mit 1,12 g Ätzkali (20 ccm Normal-Kalilauge) 70 Proz. und beim Erhitzen mit 0,56 g Ätzkali (10 ccm Normal-Kalilauge) 40 Proz. Benzamid. Das Benzonitril wurde jedesmal in 100 ccm Alkohol gelöst und eine Stunde erhitzt. Von Ammoniak entwickelte sich dabei keine Spur. Bei Anwendung konzentrierter Kalilauge entsteht sofort Benzoësäure. Zur Verseifung des Benzonitrils zu Benzamid scheint die Gegenwart von Kali notwendig zu sein, da beim einstündigen Erhitzen von Benzonitril in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre auf 100° kein Benzamid entstand, während bei Gegenwart von Kali unter den gleichen Bedingungen Benzamid, wenn auch mit weniger guter Ausbeute, erhalten wurde. *Wt.*

Marcel Delépine. Über chloriertes Hydrobenzamid[3]). — Als Verfasser das von Müller beschriebene chlorierte Hydrobenzamid, $C_{21}H_{17}ClN_2$, darstellte, fand er, daß dieses Produkt vom Siedep. 187° nur eine Mischung von 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Benzylchlorid darstellt. $C_{21}H_{17}ClN_2 = 2C_6H_5CN + C_6H_5CH_2Cl$. Durch langsame Destillation zerlegte Verfasser das fragliche Produkt vom Siedep. 187° in die beiden Fraktionen 180 bis 185° und 185 bis 191°, in denen er die obigen Produkte nachwies. *Tr.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 1075—1076. — [2]) Ber. 18, 355; JB. f. 1885, S. 624. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 10—11.

A. F. Holleman. Über die Nitrierung der Benzoësäure und ihrer Methyl- und Äthyläther[1]). — Verfasser teilt nochmals die schon früher angegebene[2]) Methode zur Bestimmung der drei *Nitrobenzoësäuren* in ihren Gemischen, und zwar unter genauerer Angabe der Mengenverhältnisse und der bei der Berechnung zu berücksichtigenden Korrekturen mit, für welche die experimentell gefundenen Werte sich tabellarisch zusammengestellt finden. Gleichzeitig wird noch darauf hingewiesen, daß die früher[3]) angegebenen Löslichkeitskonstanten sich nicht auf eine Temperatur von 25°, sondern auf eine solche von 24,4° beziehen. Das seiner Bestimmungsmethode zugrunde liegende Prinzip verallgemeinert Verfasser folgendermaßen: Hat man in einem Gemische die drei Bestandteile *a*, *b* und *c* zu bestimmen, so fügt man zu einem Teile desselben einen Überschuß von $a + b$ und extrahiert denselben vollständig mit einem geeigneten Lösungsmittel. Extrahiert man nun auch das zugesetzte Gemisch von $a + b$ für sich mit dem gleichen Lösungsmittel, so ergibt sich aus der Differenz der in beiden Fällen gelösten Mengen der Gehalt an *c* unter Berücksichtigung einer experimentell zu ermittelnden Korrektur. Zu einem zweiten Teile des Gemisches setzt man einen Überschuß von $b + c$ zu, und zu einem dritten Teile einen Überschuß von $a + c$, und ermittelt in diesen den Gehalt von *a* bezw. *b*, wie oben angegeben. Im weiteren beschrieb Verfasser das von ihm benutzte Verfahren zur Nitrierung der Benzoësäure und zur quantitativen Gewinnung ihrer Nitrierungsprodukte nach dem Vorgange von Franchimont[4]) unter Benutzung einer völlig reinen Salpetersäure, wodurch fast jede Bildung von Nebenprodukten vermieden wurde, indem sich die erhaltenen Nitrierungsprodukte frei von Salpetersäure, unveränderter Benzoësäure, sowie von Dinitrobenzoësäure erwiesen. Zur Erkennung der *Dinitrobenzoësäure* (1, 3, 5) eignet sich nach Ansicht des Verfassers ihre Kristallform (Trapezform) ausgezeichnet, wodurch sie sich von den langen Nadeln der Mononitrobenzoësäuren sehr charakteristisch unterscheidet. Im weiteren untersuchte Verfasser dann den Einfluß, welchen Äther als Lösungsmittel für die drei Nitrobenzoësäuren bei ihrer Kristallisation ausübt. Schließlich hat Verfasser noch den Einfluß der Temperatur auf den Verlauf der Nitrierung der Benzoësäure und ihres Methyl- und Äthyläthers festgestellt

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **18**, 267—291; Zeitschr. physik. Chem. **31**, 79—96. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 335; JB. f. 1898, S. 1780 ff. — [3]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 247; JB. f. 1898, S. 1780 ff. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **16**, 386; JB. f. 1897, S. 1537 f.

und die hierbei erhaltenen Werte in folgender Tabelle zusammengestellt:

Nitrierung bei:		— 30°	0°	+ 30°
I. Benzoësäure	o	14,4	18,5	22,3
	m	85,0	80,2	76,5
	p	0,6	1,3	1,2
II. Benzoësäure-Methyläther .	o	23,6	21,0	25,7
	m	74,4	73,2	69,8
	p	2,0	5,8[1])	4,5
Nitrierung bei:		— 40°	0°	+ 30°
III. Benzoësäure-Äthyläther . .	o	25,5	28,3	27,7
	m	73,2	68,4	66,4
	p	1,3	3,3	5,9

Aus der Tabelle ersieht man, daß in allen drei Fällen bei steigender Temperatur eine Verminderung des Hauptproduktes, der m-Säure, stattfindet. Bei der Nitrierung der Benzoësäure selbst ist es die o-Säure, bei der Nitrierung der Benzoësäure-Äther dagegen die p-Säure, deren Menge mit steigender Temperatur stark zunimmt. Vergleicht man endlich die Zahlen der gleichen Reihe (von oben nach unten), so sieht man die Menge des m-Produktes abnehmen, die des o- und p-Produktes zunehmen, indem der Wasserstoff der Carboxylgruppe in der Benzoësäure durch Methyl- bezw. Äthyl ersetzt wird. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß der Grund für die Bildung so verschiedener Mengen an o-, m- und p-Säure bei der Nitrierung in der verschiedenen Geschwindigkeit zu suchen ist, mit welcher die Wasserstoffatome durch die Nitrogruppen ersetzt werden. *Wt.*

Lorenzo L. Lloyd und John J. Sudborough. Di-o-substituierte Benzoësäuren. Teil IV. Bildung von Salzen aus di-o-substituierten Benzoësäuren und verschiedenen organischen Basen[2]). — Im Verfolg ihrer Untersuchungen über die di-o-substituierten Benzoësäuren[3]) suchten die Verfasser aus den Säuren 2:4:6-Trinitrobenzoësäure, 2:4:6-Tribrombenzoësäure, 2:4:6-Tribrom-3-amidobenzoësäure, m-Nitrobenzoësäure und Benzoësäure, und den Basen Trimethylamin, Tripropylamin, Tribenzylamin, Anilin, m-Bromanilin, m-Nitranilin, 2:4-Dibromanilin, 2:6-Dibromanilin, Mesidin (2:4:6-Trimethylanilin), Pseudocumidin (2:4:5-Trimethylanilin),

[1]) Diese Zahl gibt Verfasser unter Vorbehalt. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 580—596. — [3]) Daselbst 71, 229—234; JB. f. 1897, S. 1983 ff.

Diäthylanilin, α- und β-Naphtylamin und Diphenylamin Salze darzustellen, um festzustellen, ob die Salzbildung zwischen einer Säure und einem Amin von der Stärke der Säure und Base oder von ihrer Konstitution abhängig ist. Es ergab sich, daß Amine, welche sich mit Benzoësäure nicht verbinden, sich mit größter Leichtigkeit mit di-o-substituierten Benzoësäuren verbinden. Tertiäre Basen mit hohem Molekulargewicht, wie Tribenzylamin oder Tripropylamin, scheinen sich ebenso leicht wie die einfachen Amine mit di-o-substituierten Aminen zu verbinden, und die beiden Basen Mesidin und Pseudocumidin verbinden sich mit den substituierten Benzoësäuren, während 2:4- und 2:6-Dibromanilin es nicht tun. Hieraus ergibt sich, daß die Stärke der Basen und nicht stereochemische Einflüsse der Hauptfaktor sind bei der Entscheidung, ob eine Säure sich mit verschiedenen substituierten Anilinen verbindet oder nicht. Folgende Salze wurden dargestellt: *Salze der 2:4:6-Trinitrobenzoësäure*: Das *Trimethylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(CH_3)_3$, bildet, aus Benzol kristallisiert, kleine, unter Zersetzung bei 118° schmelzende, in Äther nicht, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther sehr schwer, in Alkohol und Benzol ziemlich schwer, in siedendem Wasser und Aceton leicht lösliche Kristalle. Das *Tripropylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(C_3H_7)_3$, kristallisiert aus Benzol in kurzen, farblosen, bei 114° unter Zersetzung schmelzenden, in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer löslichen Prismen. Das *Tribenzylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(C_7H_7)_3$, stellt lange, gelbliche, beim langsamen Erhitzen bei 133 bis 134°, beim raschen Erhitzen bei 142° unter Zersetzung schmelzende, in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther nicht, in Alkohol und Benzol schwer, in heißem Aceton. leicht lösliche Nadeln dar. Das *Phenylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3(C_6H_5)$, kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, bei 147° unter Zersetzung schmelzenden, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Petroläther schwer, in heißem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Aceton leicht löslichen Tafeln Das *m-Bromphenylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3(C_6H_4Br)$, bildet gelbliche, bei 151° unter Zersetzung schmelzende, in Äther, heißem Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Petroläther sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff nicht lösliche Nadeln. Das *m-Nitrophenylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3[C_6H_4(NO_2)]$, erscheint in kleinen, bei 139° unter Zersetzung schmelzenden, in heißem Wasser, Chloroform, Benzol und Petroläther schwer, in Schwefelkohlenstoff fast nicht löslichen, gelben Tafeln. Das *2:4:5-Tri-*

methylphenylammoniumsalz, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3[C_6H_2(CH_3)_3]$, stellt gelblich braune, federartige, bei 155° unter Zersetzung schmelzende, in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer, in siedendem Wasser ziemlich leicht, in Aceton leicht lösliche Nadeln dar. Das *2:4:6-Trimethylphenylammoniumsalz* bildet farblose, verfilzte, bei 166,5° unter Zersetzung schmelzende, in Äther und Schwefelkohlenstoff fast nicht, in Benzol, Petroläther und heißem Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol ziemlich lösliche Nadeln. Das *Phenyldiäthylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH(C_2H_5)_2C_6H_5$, kristallisiert aus Benzol in kurzen, farblosen, seideglänzenden, bei 115 bis 116° bezw. 116 bis 117° unter Zersetzung schmelzenden, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther sehr schwer, in heißem Alkohol sehr leicht, in heißem Chloroform ziemlich leicht löslichen Nadeln. Das *α-Naphtylammoniumsalz*, $(NO_2)_3C_6H_2COONH_3(C_{10}H_7)$, stellt rötliche, bei 197° unter Zersetzung schmelzende, in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther fast nicht, in siedendem Wasser schwer lösliche Nadeln dar. Das *β-Naphtylammoniumsalz* schmilzt unter Zersetzung bei 156° und ist in Petroläther und Schwefelkohlenstoff fast nicht, in Benzol, Chloroform und Wasser sehr schwer, in heißem Alkohol und in Aceton leicht löslich. 2:4- und 2:6-Dibromanilin und Diphenylamin gaben mit der 2:4:6-Trinitrobenzoësäure keine Salze. — *Salze der 2:4:6-Tribrom-3-amidobenzoësäure:* Das *Trimethylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH(CH_3)_3$, kristallisiert aus siedendem Wasser in flachen, glänzenden, nicht unter 220° schmelzenden, in Benzol, Aceton, Äther, Chloroform und Petroläther fast nicht, in Alkohol sehr schwer löslichen Tafeln. Das *Tripropylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH(C_3H_7)_3$, bildet, aus Alkohol kristallisiert, gut ausgebildete, farblose, bei 141 bis 141,5° schmelzende, in Äther und Schwefelkohlenstoff fast nicht, in Petroläther und Benzol schwer, in heißem Chloroform, Aceton und Alkohol leicht lösliche Prismen. Das *Tribenzylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH(C_7H_7)_3$, stellt gut ausgebildete, bei 133° schmelzende, in kaltem Aceton, heißem Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer, in Wasser fast nicht lösliche Prismen dar. Das *Phenylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH_3(C_6H_5)$, erscheint in kleinen, bei 144 bis 145° schmelzenden, in siedendem Wasser, Äther, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Alkohol und Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer löslichen Prismen. Das *m-Bromphenylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH_3(C_6H_4Br)$, bildet farblose, bei 155° schmelzende, in Alkohol, Äther und Aceton

in der Hitze leicht, in heißem Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer lösliche Nadeln. Das *m-Nitrophenylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH_3[C_6H_4(NO_2)]$, kristallisiert in kleinen, kanariengelben, bei 143° schmelzenden, in heißem Alkohol und Benzol und in kaltem Äther und Aceton leicht, in heißem Chloroform mäßig, in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Prismen. Das *Phenyldiäthylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH(C_2H_5)_2C_6H_5$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in kleinen, bei 115 bis 116° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Äther schwerer, in Schwefelkohlenstoff fast nicht löslichen Prismen aus. Das *2:4:5-Trimethylphenylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH_3[C_6H_2(CH_3)_3]$, erscheint in kleinen, farblosen, bei 175° schmelzenden, in Aceton leicht, in Chloroform mäßig, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und siedendem Wasser schwer löslichen Nadeln. Das *2:4:6-Trimethylphenylammoniumsalz* stellt kleine, farblose, bei 167 bis 168° schmelzende, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff mäßig, in Petroläther und Wasser schwer lösliche Nadeln dar. Das *α-Naphtylammoniumsalz*, $(NH_2)C_6HBr_3COONH_3(C_{10}H_7)$, fällt aus alkoholischer Lösung in farblosen, bei 206° schmelzenden, in Äther und Schwefelkohlenstoff fast nicht, in Petroläther und Wasser schwer, in Benzol und Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr leicht löslichen Kristallen aus. Das *β-Naphtylammoniumsalz* bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, farblose, bei 142 bis 143° schmelzende, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser schwer, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht lösliche Nadeln. Mit 2:4- und 2:6-Dibromanilin und Diphenylamin bildet die 2:4:6-Tribrom-3-amidobenzoësäure keine Salze. — *Salze der 2:4:6-Tribrombenzoësäure: Trimethylammoniumsalz*, $C_6H_2Br_3COONH(CH_3)_3$, kristallisiert in kleinen, fast farblosen, nicht unter 220° schmelzenden, in Äther nicht, in Benzol und Aceton schwer, in Wasser mäßig, in heißem Alkohol leicht löslichen Tafeln. Das *Tripropylammoniumsalz*, $C_6H_2Br_3COONH(C_3H_7)_3$, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in außerordentlich schön ausgebildeten, bei 110° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther schwer löslichen Prismen. Das *Tribenzylammoniumsalz*, $C_6H_2Br_3COONH(C_7H_7)_3$, bildet kurze, bräunliche, bei 142° schmelzende, in Wasser fast nicht, in Petroläther schwer, in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff leichter, in Aceton und Chloroform leicht lösliche Prismen. Das *Phenylammoniumsalz*, $C_6H_2Br_3COONH_3(C_6H_5)$, stellt kleine, farblose, bei 141 bis 142° schmelzende, in

Chloroform, Aceton und Alkohol leicht, in Wasser, Äther und Petroläther schwer, in Schwefelkohlenstoff fast nicht lösliche Tafeln dar. Das *m-Bromphenylammoniumsalz*, $C_6H_2Br_3COONH_3(C_6H_4Br)$, erscheint in kleinen, bei 141° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Wasser schwer löslichen Prismen oder kleinen, farblosen Nadeln. — *Salze der m-Nitrobenzoësäure:* Das *Trimethylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH(CH_3)_3$, kristallisiert in farblosen, bei 129° schmelzenden, in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther fast nicht löslichen Nadeln. Das *Phenylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH_3(C_6H_5)$, bildet lange, federartige, bei 115° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer lösliche Nadeln. Das *m-Bromphenylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH_3(C_6H_4Br)$, ist nicht vollkommen beständig, schmilzt bei 76 bis 77° und ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Petroläther löslich. Das *α-Naphtylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH_3(C_{10}H_7)$, erscheint in zarten, farblosen, seideglänzenden, bei 105 bis 106° schmelzenden, in Aceton, Alkohol, Chloroform und siedendem Wasser leicht löslichen Nadeln. Das *β-Naphtylammoniumsalz* stellt lange, hellgelbe, bei 119° schmelzende, in Alkohol und Aceton leicht, in Wasser, Benzol und Chloroform mäßig, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther schwer lösliche Nadeln dar. Das *2:4:5-Trimethylphenylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH_3[C_6H_2(CH_3)_3]$, kristallisiert aus Benzol oder Wasser in zarten, seideglänzenden, bei 140 bis 141° schmelzenden, in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Nadeln. Das *m-Nitrophenylammoniumsalz*, $(NO_2)C_6H_4COONH_3[C_6H_4(NO_2)]$, bildet lange, gelbe, bei 88 bis 89° schmelzende, in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Schwefelkohlenstoff und Petroläther fast nicht lösliche Nadeln. Mit Diäthylanilin und Tribenzylamin gibt die m-Nitrobenzoësäure keine Salze. — *Salze der Benzoësäure*: Das *Trimethylammoniumsalz* wurde nicht isoliert. Das *Tripropylammoniumsalz* stellt einen nicht erstarrenden Sirup dar. Das *Phenylammoniumsalz*, $C_6H_5COONH_3(C_6H_5)$, kristallisiert aus anilinhaltigem Petroläther in langen, farblosen, seideglänzenden, bei 90° schmelzenden, in Aceton, Äther, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff äußerst leicht, in Wasser und Petroläther weniger löslichen Nadeln. Mit Tribenzylamin, m-Bromanilin, Pseudocumidin und Diäthylanilin gab die Benzoësäure keine Salze. *Wt.*

E. Emmet Reid. Die Wertbestimmung des Saccharins[1]. — Die vom Verfasser ausgearbeitete Methode zur Wertbestimmung des *Saccharins* beruht auf der Tatsache, daß Benzoësulfinid beim Kochen mit verdünnten Säuren in o-Sulfaminbenzoësäure und diese in das saure Ammoniumsalz der o-Sulfobenzoësäure übergeht, während p-Sulfaminbenzoësäure hierbei nicht angegriffen wird. Man kann demnach aus der Menge des entstehenden Ammoniaks die Menge des zersetzten Benzoësulfinids berechnen. Da 1 ccm Normalsäure 26 mg Benzoësulfinid entspricht, so verwendet man zur Ausführung der Analyse am bequemsten $26 \times 25 = 650$ mg Saccharin. Man braucht dann nur die Anzahl der durch das Ammoniak neutralisierten Kubikcentimeter Normalsäure mit 4 zu multiplizieren, um den Prozentgehalt an Saccharin zu finden. Zur Ausführung der Analyse kocht man 0,650 g Saccharin mit 50 ccm einer durch Verdünnen von 120 ccm reiner konzentrierter Salzsäure auf 1 Liter dargestellten verdünnten Salzsäure ungefähr zwei Stunden, läßt die Flüssigkeit dann auf etwa 10 ccm eindunsten und destilliert den Rückstand nach dem Verdünnen mit 20 ccm einer 0,5 g Ätznatron in 1 ccm enthaltenden Natronlauge. Das entweichende Ammoniak wird in Normalsäure aufgefangen, und der Überschuß derselben mit Normal-Kalilauge zurücktitriert. Als Normalsäure verwendet man am besten eine $^1/_7$-Normalsäure. *Wt.*

Abraham. Nachweis des Saccharins[2]. — Da die für den Nachweis des *Saccharins* so wichtige Reaktion, welche in der Überführung in Salicylsäure beim Schmelzen mit Ätznatron besteht, mit Eisenchlorid manchmal zweifelhafte Färbungen gibt, hat Verfasser, um den Grund davon zu finden, folgende Stoffe mit Ätznatron geschmolzen und gefunden, daß Hopfen, Süßholz, Zucker, Koloquinten, Gummilack, Kopal, Dammargummi und Sandarak mit Eisenchlorid nicht die geringste Reaktion, Tragant, Fieberklee und die kleine Flockenblume mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung, Enzianextrakt mit Eisenchlorid eine unbeständige, bräunliche Blaufärbung, Aloë mit Eisenchlorid eine schmutzige, braune Blaufärbung, Chinarinde, Brechnuß, Absinth und Orangenschalen mit Eisenchlorid eine sehr intensive Grünfärbung geben. *Wt.*

Alfred Hasterlik. Der Nachweis von Saccharin in Nahrungsmitteln[3]. — Der Verfasser bespricht den Wert einiger Methoden

---

[1]) Amer. Chem. J. 21, 461—471. — [2]) Rev. intern. falsif. 12, 17; Ref. Chem. Centr. 70, I, 545. — [3]) Chemikerzeit. 23, 267—268.

zum Nachweis von *Saccharin* in Nahrungsmitteln. Nach seiner Ansicht ist die Späthsche[1]) Methode zum Nachweis von *Saccharin* in Bier, welche nur eine subjektive Beweisführung auf Grund des Geschmackes bedeutet, keine absolut sichere, da bei einer größeren Reihe von Saccharinnachweisen die Geschmacksschärfe allmählich nachläßt. Die ferner auf der Überführung des Saccharins in Salicylsäure beruhende Prüfungsmethode, welche ja nur bei Abwesenheit von Salicylsäure und Tannin brauchbar ist, bietet, wie Verfasser fand, für ihre richtige Ausführung einige Schwierigkeiten. Endlich wies der Verfasser nach, daß die von Börnstein[2]) angegebene Reaktion mit Resorcin und Schwefelsäure für die Untersuchung aller Flüssigkeiten, welche das Produkt einer Gärung sind, vollständig unbrauchbar ist. *Wt.*

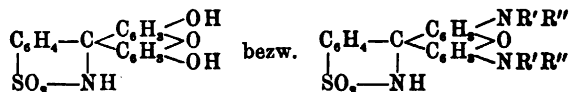
Chemische Fabrik von Heyden, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, in Radebeul bei Dresden. Verfahren zur Darstellung von o-Sulfaminbenzoësäureestern. [D. R.-P. Nr. 101483][3]). — Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln gelingt es, aus *o-Sulfaminbenzoësäure* den *Methyl-* und *Äthylester* auf die einfachste Art der Esterdarstellung, nämlich Erhitzen mit dem betreffenden Alkohol und Mineralsäure und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols herzustellen. Neben möglichst wasserfreiem Alkohol ist von Wichtigkeit, eine nicht zu große Menge von Mineralsäure zu verwenden. Die erhaltenen Ester zeigen den Schmelzpunkt von 118 bis 120° und 83 bis 84°. *Sd.*

Constantin Fahlberg in Salbke-Westerhüsen a. E. Verfahren zur Verarbeitung eines Gemenges von o- und p-Sulfobenzoësäure auf p-Sulfaminbenzoësäure oder einen Ester hiervon oder p-Sulfobenzoësäurediamid und Saccharin. [D. R.-P. Nr. 103298][4]). — Anstatt nach Patent Nr. 96125[5]) zu arbeiten, kann man als Ausgangsmaterial auch das nach Patent Nr. 103943[6]) dargestellte Gemisch der neutralen oder sauren Kaliumsalze der Sulfobenzoësäuren benutzen. Durch Alkohol und Salzsäure werden zunächst die beiden p- und o-Estersulfosäuren $C_6H_4<^{COOR}_{SO_2OH}$ hergestellt und diese dann in die beiden Estersulfochloride $C_6H_4<^{COOR}_{SO_2Cl}$ übergeführt. Letztere werden dann mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak amidiert und verseift, und zwar je nach der

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 1893, S. 579; JB. f. 1893, S. 2167. — [2]) Ber. 21, 488 (Ref.); Zeitschr. anal. Chem. 27, 167. — [3]) Patentbl. 20, 168. — [4]) Daselbst, S. 551. — [5]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1794. — [6]) Patentbl. 20, 552.

Natur des betreffenden Esters: 1. Ungenügende Mengen von Ätzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak amidieren bei gewöhnlichem Druck beide Ester gleichzeitig und liefern die *Sulfaminbenzoësäureester*. Erhitzt man diese mit Hydraten oder Carbonaten der Alkalien oder alkalischen Erden bei Gegenwart von Wasser, so werden dieselben vollständig zu *Saccharin* bezw. zu *p-Sulfaminbenzoësäure* verseift. Man fällt dann die alkalische Lösung fraktioniert nach Patent Nr. 64624 [1]). 2. Durch überschüssiges kohlensaures oder Ätzammoniak bei gewöhnlichem Druck wird bloß der o-Ester glatt zu *Saccharinammonium* verseift, während der p-Ester weder verseift, noch diamidiert wird. Der p-Sulfaminbenzoësäureester kann durch Filtration von dem Saccharinammonium getrennt und durch Auswaschen mit Wasser und Umkristallisieren gereinigt werden. 3. Arbeitet man mit einem Überschuß von kohlensaurem oder Ätzammoniak bei einem geringen Überdruck in geschlossenen Gefäßen, so wird der p-Sulfaminbenzoësäureester teilweise zu dem *p-Diamid*, $C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2NH_2}$, umgewandelt, teilweise zu p-Sulfaminbenzoësäure verseift. Das p-Diamid (Schmelzpunkt ungefähr 245°) kann abfiltriert und die Lösung nach Patent Nr. 64624 [2]) der fraktionierten Fällung unterworfen werden. Kohlensaures oder Ätzammoniak bei einem Überdruck (110 bis 120° entsprechend) bei Gegenwart von Wasser verseifen den Ester der p-Sulfaminbenzoësäure vollständig, während das gleichzeitig gebildete Saccharinammonium unter den letzterwähnten Bedingungen noch nicht verändert wird. *Sd.*

Société chimique des usines du Rhône anct. Gilliard, P. Monnet et Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Saccharin und Resorcin oder alkylierten m-Amidophenolen. [D. R.-P. Nr. 100779] [2]). — Erhitzt man Saccharin mit Resorcin oder mit alkylierten m-Amidophenolen, mit oder ohne Kondensationsmittel auf etwa 200°, so erhält man dem Fluoresceïn ähnliche *Farbstoffe* der Zusammensetzung:



Die Farbstoffe werden auch durch Behandeln mit Halogenen in dem Eosin ähnliche, aber blauere neue Farbstoffe übergeführt. — Nach einem Zusatzpatent Nr. 100780 [3]) derselben Firma werden

[1]) Patentbl. 13, 930. — [2]) Daselbst 20, 28. — [3]) Daselbst, S. 28.

die vorgenannten Farbstoffe durch Alkalien entfärbt; behandelt man sie indes mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so werden sie alkaliecht. *Sd.*

Ernst Erdmann. Konstitution und Verhalten der Isatosäure[1]. — Verfasser wies nach, daß der von H. Kolbe[2] durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure erhaltenen Isatosäure nicht die von diesem ihr zugeschriebene Formel einer Stickstoffbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4(-N-COOH,-CO)$, sondern die Anhydridformel $C_6H_4(-NH-CO,-CO-O)$ zukommt, welche Niementowski und Rozański[3] für sie aufgestellt haben. Infolgedessen ist die Isatosäure von jetzt ab als „*Isatosäureanhydrid*" zu bezeichnen, während als „*Isatosäure*" selbst die um 1 Mol. Wasser reichere zweibasische Säure zu betrachten ist, welche aber nicht existenzfähig ist. Die Darstellung des *Isatosäureanhydrids* erfolgt am einfachsten in der Weise, daß man Phosgen in die wässerige Lösung von anthranilsaurem Natrium einleitet. Für sich ist das Isatosäureanhydrid recht beständig, in Gegenwart anderer Substanzen dagegen sehr reaktionsfähig. Beim stundenlangen Erhitzen auf 130° erleidet es keine Veränderung; es zersetzt sich erst bei einer Temperatur von etwa 240° unter Gasentwickelung. Die Löslichkeit des Isatosäureanhydrids in siedendem Alkohol beträgt etwas über 3 Proz., und aus der alkoholischen Lösung kristallisieren beim Erkalten kompakte, glänzende Prismen. In siedendem Wasser lösen sich nur etwa 0,7 Proz. des Anhydrids, und es kristallisiert beim Erkalten dieser Lösung in feinen, weißen Nädelchen aus. Wirkt kohlensaures Natrium nur kurze Zeit auf Isatosäureanhydrid ein, so wird aus der alkalischen Flüssigkeit beim Ansäuern unverändertes Anhydrid gefällt. Behandelt man das Isatosäureanhydrid dagegen mit heißer Sodalösung, so findet völlige Zersetzung statt, und man erhält neben Anthranilsäure noch eine Säure von der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_5$, welche Verfasser für die *Dicarbonsäure des Diphenylharnstoffs*, $CO(NHC_6H_4COOH)_2$, hält, die durch Austritt von Kohlensäure und Wasser aus 2 Mol. Isatosäure nach der Gleichung: $2\,C_6H_4(-NH-COOH,-COOH) = CO(NHC_6H_4COOH)_2 + CO_2 + H_2O$ entstanden ist. Dieselbe ist eine Lackmus stark rötende Säure, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, läßt sich aus verdünntem Alkohol kristallisiert

[1] Ber. 32, 2159—2172. — [2] J. pr. Chem. [2] 30, 84, 124, 467, 484; 33, 18, 32, 57; 36, 370; JB. f. 1884, S. 894, 895, 897 f., 1200; f. 1886, S. 1432 f., 1434 ff., 1437 ff.; f. 1887, S. 2020 ff. — [3] Ber. 22, 1673; JB. f. 1889, S. 1669.

erhalten, schmilzt unter Zersetzung bei 165° und liefert mit salpetriger Säure keine Diazoverbindung. In alkalischer Lösung läßt sie sich ohne Bildung von Anthranilsäure kochen, fällt aus dieser Lösung auf Zusatz starker Natronlauge als Natriumsalz, auf Zusatz von Mineralsäuren als freie Säure in Gestalt eines sehr voluminösen, weißen Niederschlages aus, und liefert beim Erhitzen mit gebranntem Kalk Diphenylamin und Anilin. Das *Natriumsalz*, $C_{15}H_{10}N_2O_5Na_2 . H_2O$, stellt in Wasser sehr leicht lösliche, weiße Kristallkrusten dar. Beim Erhitzen des Isatosäureanhydrids mit Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 130 bis 135° erhält man in der Hauptsache Isatosäure-Monomethyläther neben geringen Mengen von Isatosäure-Dimethyläther, Anthranilsäure-Methyläther und Anthranilsäure. Der *Isatosäure-Monomethyläther*, C_6H_4 ($-NHCOOCH_3, -COOH$), welcher auch als Phenylurethylancarbonsäure oder als Carboxymethylanthranilsäure bezeichnet werden kann, ist identisch mit der von G. Schmidt[1]) beim Behandeln von Isatosäureanhydrid mit Methylalkohol unter Druck erhaltenen und irrtümlich als Carboxylanthranilsäure-Methyläther aufgefaßten Verbindung. Er läßt sich einfacher durch einstündiges Erhitzen von Anthranilsäure (14 g) mit Chlorkohlensäure-Methyläther (42 g) gewinnen und kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 181° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Er zeigt saure Reaktion, löst sich in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Die ätherischen und alkalischen Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird er unter Rückbildung von Anthranilsäure verseift. In Anthranilsäure-Methyläther geht der Isatosäure-Methyläther weder beim Erhitzen mit Methylalkohol, noch mit Glycerin über. Der am einfachsten durch einstündiges Erhitzen von Anthranilsäure-Methyläther (10 g) mit Chlorkohlensäure-Methyläther (10 g) gewonnene *Isatosäure-Dimethyläther*, $C_6H_4(-NHCOOCH_3, -COOCH_3)$, kristallisiert aus Alkohol in langen, glänzend weißen, bei 61° schmelzenden, in Alkohol leicht, in Benzol sehr leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und durch alkoholische Kalilauge wird er zu Anthranilsäure verseift. *Wt.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Acidylphenylglycin-o-carbonsäure. [D. R.-P. Nr. 102893][2]). — Die Acidyl- (Acetyl- und Benzoyl-)

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 36, 374; JB. f. 1887, S. 2020 ff. — [2]) Patentbl. 20, 410.

Verbindungen des Tolylglycins werden in Wasser suspendiert und bei ungefähr 80° mit Permanganat oxydiert. Die *Acetylphenylglycin-o-carbonsäure* (farblose, glänzende Kristalle) schmilzt bei 210 bis 212°. Durch Alkalien oder Säuren können die Acidylverbindungen leicht in die Phenylglycin-o-carbonsäure übergeführt werden. *Sd.*

Julius Troeger. Über die Einwirkung von Acetessigester, sowie substituierten Acetessigestern auf p-Amidobenzoësäure bei An- und Abwesenheit von Pyridin[1]. — Verfasser erhielt bei dem 73- bezw. 116stündigen Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Acetessigester auf dem Wasserbade als Produkt *Acetylacet-p-amidobenzoësäure*, $CH_3CO-CH_2CO-NH-C_6H_4COOH$, welche aus Eisessig in glänzenden, verfilzten, bei 190° schmelzenden, in heißem Wasser, heißem Eisessig, kaltem Methylalkohol, verdünnter Natronlauge und Sodalösung leicht löslichen Nädelchen kristallisiert. Läßt man die Kondensation in Gegenwart eines Tropfens Pyridin vor sich gehen, so erhält man ein Produkt von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$, welches vielleicht gemäß der Gleichung: $2(C_6H_4-NH_2-COOH) + CH_3COCH_2COOC_2H_5 = H_2O + C_2H_5OH + C_{18}H_{16}N_2O_5$ entstanden ist. Beim 90stündigen Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Methylacetessigester im Überschuß entstand nur eine geringe Menge eines Kondensationsproduktes von der Formel $COOH-C_6H_4-NH-CO-CH(CH_3)-COCH_3$, welches durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser in schwach geblich gefärbten, seideglänzenden, bei 195 bis 196° schmelzenden Kristallen gewonnen wurde. Ein Versuch, die Kondensation erfolgreicher zu gestalten, dadurch, daß sie unter Druck vorgenommen wurde, verlief resultatlos. Beim zehnstündigen Erhitzen aber von p-Amidobenzoësäure (5 g) mit Methylacetessigester (7 g) in Gegenwart eines Tropfens Pyridin bildete sich eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_5N_2$, welche vom Verfasser als identisch mit der von Grieß[2]) durch Zusammenschmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff gewonnenen *p-Carbodibenzamsäure*, $CO(NHC_6H_4COOH)_2$, angesehen wird. Dieselbe Säure entsteht auch beim 30stündigen Erhitzen von p-Amidobenzoësäure (5 g) mit Äthylacetessigester in Gegenwart eines Tropfens Pyridin, während die beiden Körper ohne die Gegenwart von Pyridin kein Kondensationsprodukt zu liefern scheinen. Bei der Kondensation endlich von p-Amidobenzoësäure mit Chloracetessigester scheint beim kürzeren Erhitzen zuerst ein chlorhaltiger *Körper* von der Formel $COOH-C_6H_4-NH-CO-CHCl-COCH_3$

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 507—519. — [2]) Daselbst [2] 5, 370.

zu entstehen, welcher sich aus alkoholischer Lösung in gut ausgebildeten, bei 189° schmelzenden Kristallen ausscheidet. Beim längeren Erhitzen geht derselbe unter Austausch des Chloratoms gegen Hydroxyl in die *Verbindung* $COOH-C_6H_4-NH-CO-CH(OH)-COCH_3$ über, welche bei 185° schmilzt und in Alkohol, Essigäther und Eisessig in der Hitze löslich, in Benzol schwer löslich, in Chloroform, Ligroin und Petroläther so gut wie unlöslich ist. Im Gegensatz zu der p-Amidobenzoësäure löst sie sich erst beim gelinden Erwärmen in Sodalösung unter Bildung eines kristallinischen *Natriumsalzes*. Das aus diesem durch Fällen mit Silbernitrat gewonnene *Silbersalz* stellt im feuchten Zustande eine weiße, gallertartige Masse dar, welche beim Trocknen unter Lichtabschluß in eine braunschwarze Masse übergeht. Bei dem Versuche, diese Verbindung mit wässeriger Salzsäure zu spalten, wurde das salzsaure Salz der p-Amidobenzoësäure erhalten. *Wt.*

Percy Frankland und Frederick Malcolm Wharton. Stellungsisomerie und optische Aktivität. Die Methyl- und Äthyläther der Benzoyl- und o-, m- und p-Toluyläpfelsäure [1]). — Die Verfasser haben ihre Untersuchungen [2]) und die von P. Frankland und Mc. Crae [3]) über den Einfluß stellungsisomerer, an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundener Gruppen fortgesetzt. Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Äpfelsäure (50 g) in absolutem Alkohol (100 g) bei — 18° gewonnene *Äpfelsäure-Äthyläther*, $C_8H_{14}O_5$, siedete unter 11 mm Druck bei 129 bis 132°, besaß das spezifische Gewicht von $d_{4^0}^{20^0} = 1{,}1340$ und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20^0} = -10{,}44^0$. Der in analoger Weise gewonnene *Äpfelsäure-Methyläther*, $C_6H_{10}O_5$, siedete unter 11 mm Druck bei 129° und zeigte ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20^0} = -6{,}84^0$. Der durch 40 Minuten langes Erhitzen von Äpfelsäure-Äthyläther mit Benzoylchlorid auf 170° dargestellte *Benzoyläpfelsäure-Äthyläther*, $C_{15}H_{18}O_6$, stellte eine dicke, farblose, nicht zum Erstarren zu bringende Flüssigkeit vom spez. Gew. $d_{4^0}^{40^0} = 1{,}1361$ dar und zeigte ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{21^0} = -3{,}87^0$. Der analog dargestellte *Benzoyläpfelsäure-Methyläther*, $C_{13}H_{14}O_6$, welcher unter 12 mm Druck bei 210 bis 223° siedete und ein spezifisches Gewicht von $d_{4^0}^{40^0} = 1{,}1944$ besitzt, zeigte ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{21^0} = -5{,}62^0$. Der in gleicher Weise gewonnene *o-Toluyläpfel-*

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 337—347. — [2]) Daselbst 69, 1309—1321; JB. f. 1896, S. 730 f. — [3]) Chem. Soc. J. 73, 307—329; JB. f. 1898, S. 1111.

säure-Äthyläther, $C_{16}H_{20}O_6$, siedet unter 12 mm Druck bei 215 bis 225°, hat ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1218 und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{21^0}$ = — 6,25°. Der unter 12 mm Druck bei 214 bis 225° siedende *o-Toluyläpfelsäure-Methyläther*, $C_{14}H_{16}O_6$, hat ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1744 und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{23^0}$ = — 8,94°. Der unter 13 mm Druck bei 212 bis 220° siedende *m-Toluyläpfelsäure-Äthyläther*, $C_{16}H_{20}O_6$, hat ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1185 und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{21^0}$ = — 4,67°. Der unter 12 mm Druck bei 215 bis 225° siedende *m-Toluyläpfelsäure-Methyläther*, $C_{14}H_{16}O_4$, hat ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1723 und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 6,34°. Der *p-Toluyläpfelsäure-Äthyläther*, $C_{16}H_{20}O_6$, zeigte ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1162 und ein optisches Dehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 0,22. Der unter 13 mm Druck bei 200 bis 225° siedende *p-Toluyläpfelsäure-Methyläther* zeigte ein spezifisches Gewicht von $d^{40^0}_{4^0}$ = 1,1725 und ein optisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{18,5^0}$ = — 3,14°. Vergleicht man die hier erhaltenen Resultate miteinander, so zeigt es sich, daß der Äpfelsäure-Äthyläther stärker links dreht als der Methyläther. Die Linksdrehung des Äpfelsäure-Äthyläthers wird durch den Eintritt der Benzoylgruppe bezw. der drei Toluylgruppen vermindert. Bei dem Äpfelsäure-Methyläther vermindert der Eintritt der Benzoyl-, p-Toluyl- und m-Toluylgruppe ebenfalls die Linksdrehung, welche hingegen durch den Eintritt der o-Toluylgruppe gesteigert wird. Der die Linksdrehung vermindernde Einfluß, den die aromatischen Gruppen bei ihrem Eintritt bei gewöhnlicher Temperatur ausüben, nimmt für den Äpfelsäure-Äthyläther, wie für den Äpfelsäure-Methyläther in folgender Reihenfolge ab: p-toluyl > benzoyl > m-toluyl > o-toluyl. Bei hoher Temperatur (136°) ist die Reihenfolge der Gruppen für den Äpfelsäure-Methyläther: p-toluyl > m-toluyl > benzoyl > o-toluyl und für den Äpfelsäure-Äthyläther: p-toluyl > m-toluyl > $\left\{\begin{matrix}\text{o-toluyl}\\ \text{benzoyl}\end{matrix}\right\}$, die beide gleich sind. In allen Fällen ist der die Linksdrehung vermindernde Einfluß der aromatischen Gruppen bei gewöhnlicher Temperatur, sowie auch bei hoher Temperatur bei dem Äthyläther größer, wie bei dem Methyläther. *Wt.*

Percy Frankland und Henry Aston. Stellungisomerie und optische Aktivität. Vergleichung der Drehungsvermögen der

Methyl- und Äthylditoluylglycerate[1]. — Die Verfasser stellten die Methyl- und Äthylester der drei isomeren Ditoluylglycerinsäuren dar und verglichen die Drehungsvermögen derselben mit denen des Methyl- und Äthylesters der Dibenzoylglycerinsäure. Die Darstellung der Ester geschah durch Einwirkung der drei isomeren Toluylsäurechloride auf Glycerinsäure-Methyläther und Glycerinsäure-Äthyläther. Das aus der bei 178,3° schmelzenden p-Toluylsäure dargestellte p-Toluylsäurechlorid siedete unter 15 mm Druck bei 102°, das aus der bei 102° schmelzenden o-Toluylsäure erhaltene o-Toluylsäurechlorid siedete unter 14 mm Druck bei 99 bis 100° und das aus der bei 109,5 bis 110° schmelzenden m-Toluylsäure gewonnene m-Toluylsäurechlorid siedete unter 15 mm Druck bei 109°. Das inaktive *Methyldi-p-toluylglycerat*, $C_{20}H_{20}O_6$, schmilzt bei 98°, das aktive *Methyldi-p-toluylglycerat*, $C_{20}H_{20}O_6$, schmilzt bei 102° und das aktive *Äthyldi-p-toluylglycerat*, $C_{21}H_{22}O_6$, schmilzt bei 69°. Das aktive *Methyldi-m-toluylglycerat*, $C_{20}H_{20}O_6$, und das aktive *Äthyldi-m-toluylglycerat*, $C_{21}H_{22}O_6$, sind beides Öle und konnten nicht in fester Form erhalten werden. Das aktive *Methyldi-o-toluylglycerat*, $C_{20}H_{20}O_6$, ist ein hellgelb gefärbtes Öl und das aktive *Äthyldi-o-toluylglycerat*, $C_{21}H_{22}O_6$, stellt ein fast farbloses Öl dar. Die Beziehungen der Drehungsvermögen der eben beschriebenen Methyl- und Äthylester der drei isomeren Ditoluylglycerinsäuren und des Methyl- und Äthyläthers der Dibenzoylglycerinsäure sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Molekular-volumen bei 15°	$[\alpha]_D^{20°}$	$[\alpha]_D^{100°}$
Methyldi-p-toluylglycerat	296,0	+ 41,21°	+ 25,09°
Äthyldi-p-toluylglycerat	316,3	+ 42,41	+ 26,18
Methyldi-m-toluylglycerat	294,4	+ 26,40	+ 16,45
Äthyldi-m-toluylglycerat	313,2	+ 26,89	+ 17,40
Methyldi-o-toluylglycerat	293,5	+ 20,19	+ 13,08
Äthyldi-o-toluylglycerat	309,2	+ 21,64	+ 13,80
Methyldibenzoylglycerat	268,6	+ 26,67	+ 17,43
Äthyldibenzoylglycerat	284,8	+ 26,08	+ 18,05

Von den drei isomeren Ditoluylglyceraten hat, wie man sieht, die Paraverbindung das größte, die Orthoverbindung das kleinste Molekularvolumen, und die Drehungsvermögen zeigen das gleiche Verhältnis. Schließlich wurden noch die Drehungsvermögen des

[1] Chem. Soc. J. 75, 493—501.

Methyl- und Äthyldi-p-toluylglycerats in verschiedenen Lösungen bestimmt. Das Methyldi-p-toluylglycerat hat in äthylalkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 39{,}30^0$ und in Acetonlösung das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 34{,}92^0$. Das Äthyldi-p-toluylglycerat hat in äthylalkoholischer Lösung das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 41{,}60^0$ und in Acetonlösung das Drehungsvermögen $\alpha_D = + 36{,}65^0$. Es zeigt sich, daß in beiden Lösungsmitteln die Äthylverbindung ein etwas stärkeres Drehungsvermögen nach rechts besitzt als die Methylverbindung. In alkoholischer Lösung sind die Drehungsvermögen etwas stärker als in der Acetonlösung, aber etwas schwächer als die Drehungsvermögen der reinen Verbindungen bei gleicher Temperatur. *Wt.*

Alfred Einhorn und Hermann Pfeiffer. Über die Einwirkung von Natrium und Amylalkohol auf Phenylamidoessigsäure[1]). — Die Reduktion der Phenylamidoessigsäure mit Natrium in amylalkoholischer Lösung geschieht in der Weise, daß man 200 ccm Amylalkohol zum Sieden erhitzt, dann 0,5 g salzsaure Phenylamidoessigsäure und Natrium in kleinen Stücken einträgt und mit dem abwechselnden Zusatz der Substanzen fortfährt, bis unter beständigem Sieden im ganzen 10 g salzsaure Phenylamidoessigsäure, 1200 ccm Amylalkohol und 72 g Natrium verbraucht sind. Nach beendeter Reaktion enthält der Amylalkohol neben unveränderter Phenylamidoessigsäure die als Hauptreaktionsprodukt entstehende *Phenylisoamylamidoessigsäure.* Aus der alkalischen Lösung wurde eine stickstofffreie *Säure*, $C_8H_{14}O_3$, abgeschieden, welche aus Wasser in weißen, bei 133° schmelzenden Nadeln kristallisierte, deren Natur aber noch nicht aufgeklärt werden konnte. Ihr *salzsaures Salz* schmilzt bei 241° und ihr *Calciumsalz*, $(C_8H_{13}O_3)_2Ca$, stellt ein weißes, mikrokristallinisches Pulver dar. Aus dem Gemische der Phenylisoamylamidoessigsäure und Phenylamidoessigsäure läßt sich die amylierte Säure nur durch die Nitrosoverbindung im reinen Zustande isolieren. Zu dem Ende werden 30 g des Säuregemisches in überschüssiger Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mit einer Lösung von 25 g Natriumnitrit versetzt, danach auf dem Wasserbade erwärmt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther extrahiert, wobei die *Nitrosophenylisoamylamidoessigsäure*, $C_{13}H_{18}N_2O_3 = (NO)C_6H_4{-}CH[{-}COOH, {-}N({-}C_5H_{11}, {-}H)]$, ungelöst zurückbleibt. Dieselbe kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, weißen, bei 109° schmelzenden Nädelchen, gibt die Liebermannsche Reaktion und geht beim Behandeln

[1]) Ann. Chem. 310, 218—225.

mit konzentrierter Salzsäure bei Wasserbadtemperatur unter gleichzeitigem zweistündigen Einleiten von Salzsäuregas in die *Phenylisoamylamidoessigsäure*, $C_{13}H_{19}NO_2 = C_6H_5CH[-COOH, -N(-C_5H_{11}, -H)]$, über, welche sich aus ihrer Eisessiglösung als mikrokristallinisches, bei etwa 252° unter Gasentwickelung sich zersetzendes, in Salzsäure, Natronlauge und warmer Sodalösung leicht lösliches Pulver abscheidet. Beim Erhitzen geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das ein unter 720 mm Druck bei 236 bis 239° siedendes Öl darstellende *Benzylisoamylamin*, $C_{12}H_{19}N = C_6H_5-CH_2-N(-C_5H_{11}, -H)$, über, welches sich als völlig identisch mit dem von Zaunschirm[1]) auf anderem Wege gewonnenen Benzylisoamylamin erwies. Das *salzsaure Salz*, $C_{12}H_{19}N.HCl$, des Benzylisoamylamins bildet in Wasser schwer lösliche, bei 253° schmelzende Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$, erscheint als gelbrotes, kristallinisches, bei 203° schmelzendes Pulver. Das endlich beim vorsichtigen Erwärmen von Benzylisoamylamin (1 g) mit Brenzcatechincarbonat (0,8 g) entstehende *Brenzcatechinkohlensäurebenzylisoamylamid*, $C_{19}H_{23}NO_3 = HO-C_6H_4-O-CO-N(-C_5H_{11}, -CH_2C_6H_5)$, scheidet sich aus Ligroin in weißen, gut ausgebildeten, bei 74° schmelzenden, würfelförmigen Kristallen aus. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin. Über die Bildung von Phenylacetylphenylalanin durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure[2]). — Die Verfasser wiesen nach, daß Ploechls[3]) Interpretation der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure (Ploechls Phenylglycidsäure) ebenso unzutreffend ist, wie es seine Angaben über die Einwirkung von Ammoniak auf Benzoylamidozimtsäure (Ploechls Benzoylimidozimtsäure) sind. Sie fanden, daß sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak auf α-Benzoylamidozimtsäure, als auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure der gleiche, von Ploechl (l. c.) als Lactimid bezeichnete *Körper*, $C_{17}H_{18}N_2O_3$, entsteht, welcher aus Alkohol in farblosen, feinen, bei 186° schmelzenden Nadeln kristallisiert erhalten und durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge in die *Säure* $C_{17}H_{17}NO_3$ übergeführt wurde. Dieselbe schmolz bei 126° und erwies sich in heißem Wasser sehr wenig, in heißem Alkohol und Eisessig leicht, und in Benzol weniger löslich. Ihr *Natriumsalz* stellte in Wasser schwer lösliche, zentrisch gruppierte Nadeln dar. Es ergab sich, daß der indifferente Körper von der Formel

[1]) Ann. Chem. 245, 284; JB. f. 1888, S. 1124 ff. — [2]) Ann. Chem. 307, 146—162. — [3]) Ber. 19, 3171; JB. f. 1886, S. 1461 f.; f. 1883, S. 1202.

$C_{17}H_{18}N_2O_3$ das Amid der Säure $C_{17}H_{17}NO_3$ ist, und die Konstitution dieser Säure wurde dadurch festgestellt, daß sie durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° in *Phenylalanin* und Phenylessigsäure gespalten wurde. Hiernach ist die Säure $C_{17}H_{17}NO_3$ als die *Phenylacetyl-α-amidophenylpropionsäure*, $C_6H_5-CH_2-CH(-COOH,-NH-CO-CH_2-C_6H_5)$, und der indifferente Körper $C_{17}H_{18}N_2O_3$ als das *Phenylacetyl-α-amidophenylpropionsäureamid*, $C_6H_5-CH_2-CH(-CONH_2,-NH-CO-CH_2-C_6H_5)$, aufzufassen. Da die Bildung des Phenylacetyl-α-amidophenylpropionsäureamids aus der Benzoylamidozimtsäure so gut wie quantitativ verläuft, und ebenso die Überführung desselben in die Säure und deren Spaltung in Phenylalanin und Phenylessigsäure ohne Verlust bewerkstelligt werden kann, so kann diese Reaktion als eine bequeme Darstellungsmethode des Phenylalanins angesehen werden. Ferner gibt diese Methode auch eine Reaktion an die Hand, α-Ketonsäuren abzubauen in die um ein Carbonyl ärmeren Säuren. *Wt.*

E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin. Über die Synthese des Phenylacetylphenylalanins [1]. — Dieselbe wurde genau analog der von E. Erlenmeyer jun. [2] seinerzeit mitgeteilten Synthese des Benzoylphenylalanins ausgeführt, und zeigen beide Synthesen auch in bezug auf die bei den einzelnen Reaktionsphasen gebildeten Produkte große Analogie. Phenacetursäure wurde nach der von Hotter [3] modifizierten Methode von Baum durch Eintragen eines in einer Kältemischung abgekühlten Molekulargewichtes Phenacylchlorid in kleinen Portionen unter guter Kühlung in eine gesättigte und mit Natronlauge stark alkalisch gemachte Lösung von 1 Mol.-Gew. Glycocoll neben Phenylessigsäure erhalten und von dieser vermittelst Äthers, worin sie unlöslich ist, getrennt. Die so gewonnene Phenacetursäure (10 g) wurde durch Erhitzen mit entwässertem Natriumacetat (4 g) und einem Gemisch von Benzaldehyd (5,5 g) und Essigsäureanhydrid (11 g) auf dem Wasserbade in ein aus Alkohol in schönen, langgestreckten, gelben, bei 105° schmelzenden, in Wasser nicht, in Äther und kaltem Alkohol sehr schwer, in heißem Alkohol leicht löslichen Tafeln kristallisierendes *Lactimid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, übergeführt, welches bei längerer Berührung mit Wasser in die *α-Phenylacetylamidozimtsäure*, $C_{17}H_{15}NO_3 = C_6H_5-CH=C(-COOH,-NH-CO-CH_2-C_6H_5)$, überging. Dieselbe bildet, aus Alkohol kristallisiert, prachtvolle, große,

[1]) Ann. Chem. 307, 163—170. — [2]) Daselbst 275, 15; JB. f. 1893, S. 1309 f. — [3]) J. pr. Chem. [2] 38, 100; JB. f. 1888, S. 2007 ff.

farblose, an Kalkspat erinnernde Kristalle, welche nach Messungen von Bruhns dem monoklinen Kristallsystem angehören, schmilzt bei 186° und löst sich schwer in Wasser, Benzol, Äther und kaltem Alkohol; bedeutend leichter in siedendem Alkohol. Aus ihren letzten Mutterlaugen schied sich eine ebenfalls bei 186° schmelzende Säure in prächtigen, langen, farblosen Nadeln ab, welche noch nicht näher untersucht ist und möglicherweise die stereoisomere Modifikation der Phenylacetylamidozimtsäure darstellt. Die Phenylacetylamidozimtsäure wurde durch Reduktion in verdünnter Sodalösung mit dem Fünffachen der nötigen Menge Natriumamalgam (4 Proz.) in *Phenylacetylphenylalanin*, $C_{17}H_{17}NO_3$ $= C_6H_5{-}CH_2{-}CH({-}COOH, {-}NH{-}CO{-}CH_2{-}C_6H_5)$, vom Schmelzp. 126°, übergeführt, und erwies sich dasselbe als vollständig identisch mit der von den Verfassern [1]) aus Phenylbrenztraubensäure gewonnenen Säure $C_{17}H_{17}NO_3$, wodurch auch die für diese Säure angenommene Konstitution bewiesen ist. *Wt.*

O. Wallach. Über Phenyl- und Tolylisobuttersäure [2]). — Die durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf α-Bromisobuttersäure und Benzol dargestellte *Phenylisobuttersäure*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2$ $-COOH$, schmilzt bei 77 bis 78° und siedet unter 10 mm Druck bei 150 bis 155°. Das *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich, das *Calciumsalz* kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser. Der *Methyläther*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2COOCH_3$, siedet bei 225°, der *Äthyläther*, C_6H_5 $-C(CH_3)_2COOC_2H_5$, bei 235 bis 236°, der *Propyläther*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2$ $COOC_3H_7$, bei 250° und der *Isobutyläther*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2COOC_4H_9$, bei 260 bis 261°. Das *Phenylisobuttersäurechlorid*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2$ $-COCl$, siedet unter 13 mm Druck bei 109°. Das *Phenylisobuttersäureamid*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2CONH_2$, schmilzt bei 160 bis 161°, siedet unter 80 mm Druck bei 200 bis 205°, und ist in Äther sehr wenig, in Wasser fast nicht löslich. Das aus dem Amid durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid gewonnene *Phenylisobuttersäurenitril*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}CN$, siedet bei 232° und hat bei 21° das spez. Gew. 0,966 ($n_D = 1{,}50665$). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf das Amid entsteht ein Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich *Tetramethyldiphenyläthan*, $C_6H_5(CH_3)_2{-}C{-}C(CH_3)_2C_6H_5$, welcher bei 55 bis 56° schmilzt und unter 15 mm Druck bei 138 bis 140° siedet. Bei der Reduktion des Phenylisobuttersäurenitrils erhält man *Phenyldimethyläthylamin*, $C_6H_5{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}NH_2$,

---

[1]) Ann. Chem. 307, 146—162; siehe das vorangehende Referat. — [2]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1899, Heft 2, 4—7; Ref. Chem. Centr. 70, II, 1047—1048.

als farbloses Öl, dessen *Chlorhydrat* in Wasser sehr leicht löslich ist und beim Erwärmen mit Kaliumcyanat das durchsichtige, bei 140 bis 141° schmelzende Tafeln bildende *Carbamid*, C_6H_5–C(CH_3)$_2$–CN_2–NH–CO–NH_2, gibt. Die in analoger Weise gewonnene *Tolylisobuttersäure*, CH_3–C_6H_4–C(CH_3)$_2$COOH, schmilzt bei 72° und siedet unter 12 mm Druck bei 172 bis 180°. Das *Tolylisobuttersäureamid*, CH_3–C_6H_4–C(CH_3)$_2$CONH$_2$, schmilzt bei 123 bis 124° und siedet unter 84 mm Druck bei 240 bis 247°. Das *Tolylisobuttersäurenitril*, CH_3–C_6H_4–C(CH_3)$_2$–CN, siedet bei 247 bis 248°, hat bei 20° das spez. Gew. 0,955 (n_D = 1,5057) und gibt beim Behandeln mit Phosphorsäureanhydrid *p-Isobutyltoluol*. *Wt.*

Giovanni Ortoleva. Über die Einwirkung von Jod auf Zimtsäure in Pyridinlösung[1]). — Löst man Zimtsäure (8 g) in Pyridin (4 g), versetzt die Lösung mit einer kalten Lösung von Jod (5 g) in Alkohol (150 ccm) und läßt das Flüssigkeitsgemisch 15 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich die *β-Jodzimtsäureverbindung des Pyridins*, $C_{14}H_{12}NJO_2$, als schwach gelbliches, aus mikroskopischen, feinen, langen Nadeln bestehendes, unter Zersetzung bei 165 bis 166° schmelzendes, in Alkohol, Äther und Benzol nicht, in siedendem Wasser etwas, in verdünnten Mineralsäuren leicht lösliches und daraus in weißen, glänzenden Schüppchen kristallisierendes Pulver ab. In Alkalien löst sich der Körper unter Pyridinabspaltung und unter Bildung von Benzoylessigsäure, Aceton oder β-Jodzimtsäure. Erwärmt man die β-Jodzimtsäureverbindung des Pyridins (2 g) 15 Minuten mit 10proz. Natronlauge (50 ccm) auf dem Wasserbade, säuert dann mit schwefliger Säure und einigen Tropfen Salzsäure an, so wird der Flüssigkeit durch Äther bei 96° schmelzende *Benzoylessigsäure* entzogen. Läßt man aber die β-Jodzimtsäureverbindung des Pyridins (1,5 g) 12 Stunden mit 2proz. Natronlauge (30 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur stehen und destilliert die Lösung dann mit Wasserdampf, so destilliert Acetophenon über. Hieraus ergibt sich, daß das Jod in der β-Jodzimtsäureverbindung des Pyridins sich in der Seitenkette befindet. Wird die β-Jodzimtsäureverbindung des Pyridins (2 g) endlich drei Minuten mit 2proz. Natronlauge (20 ccm) auf dem Wasserbade unter stetem Umschütteln erwärmt und die filtrierte Lösung nach dem Erkalten mit schwefliger Säure angesäuert, so fällt aus der Lösung *β-Jodzimtsäure*, C_6H_5–CJ=CH–COOH, aus, welche aus Benzol in weißen, bei 160 bis 162° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Sodalösung leicht,

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 503—509.

in Wasser wenig löslichen Nadeln kristallisiert, Kaliumpermanganatlösung in der Kälte reduziert und mit Eisenchlorid keine Färbung gibt. Das *Calciumsalz*, $(C_9H_6JO_2)_2Ca \cdot 3^1/_2 H_2O$, bildet kurze, farblose Nädelchen. Das *Silbersalz* erscheint in glänzenden, weißen Schüppchen und zersetzt sich bei 154° unter Bildung von Phenylacetylen, woraus hervorgeht, daß das Jod in der Jodzimtsäure sich in β-Stellung befindet. In analoger Weise zersetzt sich das Silbersalz der von Liebermann und Sachse[1]) dargestellten und in weißen, bei 171° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Dijodzimtsäuren bei 70° in Kohlensäure, Jodsilber und Jodphenylacetylen. *Wt.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Herstellung der Ester der m-Amidozimtsäure. [D. R.-P. Nr. 101685][2]). — *m-Amidozimtsäureäthylester* (Schmelzp. 63 bis 64°) und *m-Amidozimtsäuremethylester* (Schmelzp. 84°) werden dargestellt durch Verestern der m-Amidozimtsäure oder durch Reduktion der entsprechenden Nitrozimtsäureester. Die erhaltenen Produkte zeigen die günstigen therapeutischen Eigenschaften der Zimtsäurederivate und wirken gleichzeitig anästhesierend. *Sd.*

W. Manthey. Über Bromtruxon aus α-Bromallozimtsäure[3]). — Verfasser wies nach, daß das von Leuckart[4]) durch Behandlung der Glaserschen β-Bromzimtsäure (α-Bromallozimtsäure) mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure erhaltene und von ihm als $C_{17}H_{12}Br_2O_2$ formulierte Produkt nicht diese Formel besitzt, sondern *Monobromtruxon*, (C_9H_5BrO), ist. Die nach den Angaben von Leuckart (l. c.) dargestellte Verbindung wurde zur Reinigung aus Chloroform umkristallisiert und so in weißen, mikrokristallinischen Blättchen erhalten, deren Analyse scharf auf Monobromtruxon stimmende Zahlen ergab. Die Verbindung wurde dann durch dreistündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180° in einen aus siedendem Cumol in hellgelblichen Blättchen kristallisierenden Körper $(C_9H_6)_x$ übergeführt, welcher durch seine Oxydation zu *Tribenzoylenbenzol* nach Liebermann und Bergami[5]) als *Truxon* identifiziert wurde. Hierdurch ist nachgewiesen, daß das von Leuckart durch Behandeln von α-Bromallozimtsäure mit Schwefelsäure erhaltene sodaunlösliche Produkt in der Tat *Monobromtruxon* ist. *Wt.*

---

[1]) Ber. 24, 4115; JB. f. 1891, S. 1915 ff. — [2]) Patentbl. 20, 206. — [3]) Ber. 32, 2475—2476. — [4]) Ber. 15, 17; JB. f. 1882, S. 940. — [5]) Ber. 23, 318; 30, 2143; JB. f. 1890, S. 797 ff.; f. 1897, S. 2189.

Siegfried Ruhemann und Alfred V. Cunnington. Untersuchungen der Säuren der Acetylenreihe[1]). — Nachdem die Verfasser[2]) gefunden hatten, daß Phenylpropiolsäure-Äthyläther und Acetylendicarbonsäure-Äthyläther ein verschiedenes Verhalten gegen Acetessigester und Benzoylessigester zeigen, indem sich im ersteren Falle α-Pyronderivate, im letzteren Falle aber Ester bilden, welche wahrscheinlich der Trimethylenreihe angehören, untersuchten sie das Verhalten des Phenylpropiolsäure-Äthyläthers und des Acetylendicarbonsäure-Äthyläthers auch gegen andere Verbindungen, um festzustellen, ob sich noch weitere Verschiedenheiten bei ihnen ergeben würden. Im besonderen wurde ihr Verhalten gegen Basen geprüft, um festzustellen, ob bei der Addition derselben gleichzeitig die Bildung cyklischer Verbindungen stattfände. Während S. Ruhemann und K. C. Browning[3]) gefunden hatten, daß Piperidin sich schon in der Kälte mit Phenylpropiolsäure-Äthyläther verbindet, zeigte es sich, daß die Vereinigung dieses Esters mit Diäthylamin erst bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° erfolgt. Der hierbei sich bildende *Diäthylamidozimtsäure-Äthyläther*, $COOC_2H_5-CH=C(C_6H_5)-N(C_2H_5)_2$, stellt ein unter 14 mm Druck bei 188° siedendes Öl dar, welches basische Eigenschaften besitzt und ein zerfließliches *Chlorhydrat* gibt. Der bei der Einwirkung von Piperidin auf Acetylendicarbonsäure-Äthyläther in ätherischer Lösung entstehende *Piperidylmaleïnsäure-Äthyläther*, $COOC_2H_5-CH=C(C_5H_{10}N)-COOC_2H_5$, ist ein gelbliches, unter 16 mm Druck bei 210° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_{26^0}^{26^0} = 1{,}0920$. Der durch Behandeln von Acetylendicarbonsäure-Äthyläther in ätherischer Lösung mit Diäthylamin gewonnene *Diäthylamidomaleïnsäure-Äthyläther*, $COOC_2H_5-CH=C(COOC_2H_5)-N(C_2H_5)_2$, stellt ein gelbliches, unter 13 mm Druck bei 180° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_{25^0}^{25^0} = 1{,}052$ dar und gibt ein in Wasser äußerst leicht lösliches *Chlorhydrat*. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin, Harnstoff und Benzamidin auf den Phenylpropiolsäure-Äthyläther zeigte es sich, daß die beiden ersteren keine Additionsprodukte, sondern nur die Hydroxamsäure bezw. das Ureïd der Phenylpropiolsäure bilden, während mit dem Benzamidin eine cyklische Verbindung entstand. Die beim Behandeln des Phenylpropiolsäure-Äthyläthers mit Natriumäthylat und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung entstehende *Phenylpropiolhydroxamsäure*, $C_6H_5-C\equiv C-C(NOH)-OH$, kristallisiert

[1]) Chem. Soc. J. 75, 954—963; Chem. News 80, 240. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 778. — [3]) Daselbst 73, 123; JB. f. 1898, S. 2375.

aus Wasser in fast farblosen, bei 168 bis 169° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslichen Nadeln, ist isomer mit dem Phenylisoxazolon und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid einen roten, in Alkohol mit tiefroter Farbe löslichen Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $(C_9H_6NO_2)Ba \cdot 2H_2O$, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in farblosen Tafeln aus. Das *Silbersalz*, $C_9H_6NO_2Ag$, bildet einen gelatinösen Niederschlag. Der *Methyläther*, $C_9H_6NO_2(CH_3)$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 72° schmelzenden, in Äther sehr leicht löslichen Nadeln. Das durch Behandeln von Phenylpropiolsäure-Äthyläther mit Natriumäthylat und Harnstoff in alkoholischer oder ätherischer Lösung gewonnene *Phenylpropiolsäureureïd*, $C_6H_5-C\equiv C-CO-NH-CO-NH_2$, erscheint in schwach gelb gefärbten, bei 220° schmelzenden Nadeln und gibt eine gelblich gefärbte *Silberverbindung* von der Formel $C_{10}H_7N_2O_2Ag$. Die beim Vermischen absolut alkoholischer Lösungen von Natriumäthylat (2 Mol.), salzsaurem Benzamidin (1 Mol.) und Phenylpropiolsäure-Äthyläther (1 Mol.) entstehende cyklische Verbindung wurde als das *Benzalphenylglyoxalidon*, $C_6H_5-CH=C[-CO-N, -NH-C(C_6H_5)]$ oder $C_6H_5-CH=C[-CO-NH, -N=C(C_6H_5)]$, erkannt, welches in Alkohol und Äther sehr schwer, in siedendem Eisessig leicht lösliche, gelbe, bei 274° zu einer roten Flüssigkeit schmelzende Nadeln bildet. Aus demselben das Phenylglyoxalidon zu isolieren, gelang nicht. Der beim Behandeln von Phenylpropiolsäure-Äthyläther in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Brom im direkten Sonnenlichte sich bildende *Dibromzimtsäure-Äthyläther*, $C_6H_5-CBr=CBr-COOC_2H_5$, stellt ein unter 10 mm Druck bei 174 bis 174,5° siedendes Öl vom spez. Gew. $D_{17^0}^{17^0} = 1{,}6209$ dar und wird durch zweistündiges Kochen mit verdünnter wässeriger Kalilauge zu dem Gemisch der beiden stereoisomeren, schon von Roser und Haselhoff[1]) beschriebenen Dibromzimtsäuren verseift, welche durch wiederholte Kristallisation aus Petroläther getrennt werden. Die in farblosen, bei 136 bis 137° schmelzenden Tafeln kristallisierende α-Dibromsäure ist in Petroläther nur sehr schwer, die gelbe Nadeln bildende β-Dibromsäure darin leicht löslich. Der Dibromzimtsäure-Äthyläther reagiert mit Natriummalonsäureester nicht. Beim Behandeln von Acetylendicarbonsäure-Äthyläther in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Brom erhält man als ein unter 11 mm Druck bei 155 bis 157° siedendes

[1]) Ann. Chem. **247**, 139; JB. f. 1888, S. 1589 ff.

Öl vom spez. Gew. $D_{25^0}^{25^0}$ = 1,6978 den *Dibrommaleïnsäure-Äthyläther*, $COOC_2H_5-CBr=CBr-COOC_2H_5$, welcher bei der Verseifung mit konzentrierter Kalilauge Dibrommaleïnsäure neben geringen Mengen von Dibromfumarsäure liefert. Im Gegensatz zu dem Dibromzimtsäure-Äthyläther reagiert der Dibrommaleïnsäure-Äthyläther (1 Mol.) leicht in absolut alkoholischer Lösung mit Natriummalonsäureester (2½ Mol.). Das Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Destillation unter 19 mm Druck in einen zwischen 190 und 230° und einen zwischen 230 und 250° siedenden Anteil getrennt werden. Aus der niedriger siedenden Fraktion wurde *Äthantetracarbonsäure-Äthyläther*, $(COOC_2H_5)_2CH-CH(COOC_2H_5)_2$, erhalten, welcher aus Alkohol in farblosen, bei 76° schmelzenden Nadeln kristallisiert und mit der von G. Pum[1]) als Dimalonylmaleïnsäureester beschriebenen Verbindung identisch ist. Die höher siedende Fraktion enthält zweifellos *Propantetracarbonsäure-Äthyläther*, der aber nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte. *Wt.*

Johannes Thiele. Über Dibenzalpropionsäure und Phenacylzimtsäure[2]). — Die *Dibenzalpropionsäure*, $C_6H_5-CH=C(-COOH, -CH=CH-C_6H_5)$, wird in der Weise erhalten, daß man bei 110° getrocknetes phenylisocrotonsaures Natrium (50 g) 20 bis 25 Minuten mit Benzaldehyd (33 g) und Essigsäureanhydrid (50 g) im Ölbade auf etwa 140° erhitzt, die Schmelze direkt mit stark verdünnter Natronlauge aufnimmt, von dem sich dabei ausscheidenden Diphenylbutadiën, $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$, abfiltriert, das Filtrat zur Entfernung von Benzaldehyd und schmieriger Verunreinigungen mit Äther extrahiert, die vom Äther befreite Flüssigkeit ansäuert und die sich dabei ausscheidende *Dibenzalpropionsäure* aus Alkohol umkristallisiert. So erhalten, bildet sie schöne, hellgelbe, bei 167° schmelzende, in Wasser nicht, in kaltem Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Äthylalkohol leichter lösliche Nadeln. Der *Methyläther* stellt ein braungelbes, dickes Öl dar. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* sind gelblich weiße, in Wasser sehr schwer lösliche Niederschläge, das *Silbersalz*, $C_{17}H_{13}O_2Ag$, ein sehr feinflockiger, gelblich weißer Niederschlag. Die beim 25 Minuten langen Erhitzen von phenylisocrotonsaurem Natrium (6 g) mit m-Nitrobenzaldehyd (5,5 g) und Essigsäureanhydrid (6 g) auf 130° entstehende *m-Nitrodibenzalpropionsäure*, $(NO_2)C_6H_4-CH=C(-COOH, -CH=CH-C_6H_5)$, erscheint nach dem Umkristallisieren erst aus Alkohol und

[1]) Monatsh. Chem. 9, 446; JB. f. 1889, S. 1804 ff. — [2]) Ann. Chem. 306, 145—171; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1813.

dann aus Benzol in grüngelben, tafelförmigen, bei 156,5° schmelzenden, in den meisten organischen Solventien leicht, in Petroläther nicht löslichen Kristallen. Beim neun- bis zehnstündigen Kochen mit Eisessig (20 ccm) und konzentrierter Schwefelsäure (1 ccm) lagert sich die Dibenzalpropionsäure (5 g) in die ein feines, weißes, bei 191° schmelzendes, in kaltem Benzol und Eisessig schwer, in Wasser nicht lösliches Pulver darstellende *α-Phenyldihydro-β-naphtoësäure*, $C_{17}H_{14}O_2$, um, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat o-Benzoylbenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_3$, liefert. Beim Behandeln der Dibenzalpropionsäure in Chloroformlösung mit Brom (2 Atomen) bei gewöhnlicher Temperatur erhält man neben Dibenzalpropionsäuredibromid unter Bromwasserstoffentwickelung ein bromfreies Lacton, das *1-Benzal-3-phenylcrotonlacton*, C_6H_5 $-CH{=}C(CO{-}O,{-}CH{=}C{-}C_6H_5)$, welches entweder rötlich gelbe, federförmige Kristalle oder goldgelbe Blättchen darstellt, bei 150° schmilzt, in Wasser nicht, in Methyl- und Äthylalkohol in der Hitze schwer, in Benzol leichter löslich ist und sich in konzentrierter Schwefelsäure unverändert mit intensiv rotgelber Farbe löst. Durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge oder mit Sodalösung in alkoholischer Lösung wird es sehr leicht in *Phenacylzimtsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}C({-}COOH,{-}CH_2{-}CO{-}C_6H_5)$, übergeführt, welche aus Alkohol in kurzen, kleinen Prismen, aus Benzol in sehr feinen, weißen Nädelchen kristallisiert, bei 171° schmilzt und sich nicht in Wasser und Petroläther, leicht in den meisten organischen Solventien löst. In kohlensauren Alkalien löst sie sich leicht zu farblosen Alkalisalzen, deren Lösungen sich unter Bildung von Salzen mit 2 Atomen Metall intensiv gelb färben. Diese gelben Lösungen werden durch Kohlensäure oder Ammoniumsalze wieder entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Säure unter Rückbildung des Lactons. Von den Salzen der Phenacylzimtsäure ist das *Natriumsalz* eine schlecht kristallisierende, leicht lösliche Masse, das *Kupfersalz* ein hellgrüner Niederschlag, das *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{13}O_3)_2Ba$, ein dicker, weißer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag, das *Silbersalz*, $C_{17}H_{13}O_3Ag$, ein weißer, in Wasser nicht, in Ammoniak leicht löslicher Niederschlag. Der *Methyläther*, $C_{18}H_{16}O_3$, kristallisiert aus Methylalkohol in kleinen, bei 79,5 bis 80° schmelzenden, in den meisten organischen Solventien leicht löslichen Prismen. Seine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumalkoholat hochgelb. Das beim Behandeln des Esters (2,7 g) in Eisessiglösung mit salzsaurem Semicarbazid (1,5 g) und kristallisiertem Natriumacetat (1,5 g) in wässeriger

Lösung entstehende *Semicarbazon des Methyläthers*, $C_{19}H_{19}N_3O_3$, erscheint in weißen, in Wasser unlöslichen, bei 179° schmelzenden Nadeln. Das beim Kochen des Methyläthers (2,4 g) mit Hydrazinhydrat (2,5 g) in alkoholischer Lösung sich bildende *Phenylbenzalpyridazon*, $C_{17}H_{14}N_2O$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in weißen, bei 177° schmelzenden, in Mineralsäuren, Alkalien und Carbonaten leicht und farblos sich lösenden Nadeln. Die in den Benzolmutterlaugen der rohen Phenacylzimtsäure sich findende *isomere Phenacylzimtsäure*, $C_{17}H_{14}O_3$, wird aus diesen durch Petroläther ausgefällt und kristallisiert aus diesem in weißen, bei 127° schmelzenden Nädelchen. In allen Lösungsmitteln ist sie leichter löslich wie die Phenacylzimtsäure. Durch Lösen in wenig Essigsäureanhydrid und Versetzen mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure verwandelt sie sich in das *isomere Benzalphenylcrotonlacton*, $C_{17}H_{12}O_2$, welches bei 163° schmilzt und sich von dem isomeren Lacton der hoch schmelzenden Phenacylzimtsäure auch noch dadurch unterscheidet, daß es in langen Nadeln kristallisiert und eine äußerst leuchtende, sehr intensive, grünlich gelbe Farbe zeigt. Übergießt man Zinkstaub (50 g) mit einer Lösung von Kupferacetat (10 g), macht, nachdem das Kupfer ausgefallen ist, mit Soda alkalisch und versetzt mit einer Sodalösung von Phenacylzimtsäure (5 g), so erhält man nach vierstündigem Kochen, Abfiltrieren, Fällen mit Säure und Extrahieren mit Äther einen Körper, welcher wahrscheinlich das *1-Benzalphenylbutyrolacton*, $C_6H_5{-}CH{=}C({-}CO{-}O,{-}CH_2{-}CH{-}C_6H_5)$, ist und feine, weiße, zu Krusten vereinigte, bei 126° schmelzende Nädelchen bildet, die in den meisten organischen Solvenzien schwer, in Wasser nicht löslich sind. Von alkoholischem Kali wird es ohne Gelbfärbung verseift. Die bei der Kondensation des Phenacylzimtsäureesters (5 g) mit Benzaldehyd (4 ccm) unter dem Einflusse von methylalkoholischem Kali (5 ccm = 1,25 g KOH) in der Kälte entstehende *Benzalphenacylzimtsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}C[{-}COOH,{-}C({-}COC_6H_5,{=}CH{-}C_6H_5)]$, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol in Krusten, schmilzt bei 171° und wird durch Kaliumpermanganat glatt zu Benzoësäure oxydiert. Das *Silbersalz*, $C_{24}H_{17}O_3Ag$, fällt als gelblicher, sehr feinflockiger Niederschlag aus. Beim Behandeln des Phenacylzimtsäure-Methyläthers (1 Mol.) in absolut alkoholischer Lösung mit dem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Jodmethyl und einer Lösung von 2 Atomen Natrium in absolutem Alkohol bei 50 bis 60° erhält man *Methylphenacylzimtsäure*, $C_6H_5{-}CH{=}C[{-}COOH,{-}CH({-}CH_3,CO{-}C_6H_5)]$, in Gestalt eines weißen

aus mikrokristallinischen Nädelchen bestehenden Pulvers, welches sich schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes von 160 bis 165° ab unter Gelbfärbung zersetzt und bei 183 bis 185° unter Gasentwickelung schmilzt. In allen Lösungsmitteln ist sie schwerer löslich als die Phenacylzimtsäure. Das *Silbersalz* ist ein weißer, feinflockiger Niederschlag. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{15}O_3Na \cdot 2^1/_2 H_2O$ kristallisiert in weichen Blättern, der *Methyläther*, $C_{19}H_{18}O_3$, in feinen, weißen, zu Warzen vereinigten, bei 90 bis 91° schmelzenden Nädelchen oder auch in großen, anscheinend rhombischen Tafeln. Seine alkoholische Lösung wird durch alkoholisches Kali gelb gefärbt. Das beim Versetzen der Methylphenacylzimtsäure in einer Lösung von Essigsäureanhydrid mit etwas schwefelsäurehaltigem Anhydrid in der Kälte sich bildende *Benzalphenylmethylcrotonlacton*, $C_{18}H_{14}O_2$, kristallisiert aus Alkohol in rein gelben, stark lichtbrechenden, in Methyl- und Äthylalkohol schwer löslichen, bei 128 bis 128,5° schmelzenden, langen Nadeln, und wird durch Kochen mit Soda in 50proz. alkoholischer Lösung in Methylphenacylzimtsäure zurückverwandelt. *Wt.*

Johannes Thiele und Ernst Mayr. Über das Dibromid der Dibenzalpropionsäure und über Phenacylhydrozimtsäure [1]. — Das in den alkoholischen Mutterlaugen des Dibenzalpropionlaktons [2]) enthaltene *Dibenzalpropionsäuredibromid*, $C_{17}H_{14}Br_2O_2 = C_6H_5$ –CHBr–C(–COOH, =CH–CHBr–C_6H_5), stellt nach dem Umkristallisiren aus Benzol ein schneeweißes, beim Erhitzen sich gelb färbendes und bei etwa 194° unter Rotfärbung und Gasentwickelung schmelzendes, in Aceton und Äther leicht, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform und Alkohol schwer, in Wasser und Petroläther nicht lösliches Kristallpulver dar. Durch Sodalösung wird es in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch in Benzalphenylcrotonlacton umgewandelt. Bei der Reduktion in Eisessiglösung mit Zinkstaub geht es wieder in Dibenzalpropionsäure über. Beim vorsichtigen Behandeln mit Kristallsoda (3,5 g) in wässeriger Lösung (150 ccm) bei Zimmertemperatur verwandelt das Dibenzalpropionsäuredibromid (10 g) in alkoholischer Lösung (350 g) sich in *Brombenzylphenyl-α-crotonlacton*, $C_{17}H_{13}BrO_2 = C_6H_5$ –CHBr–C(–CO–O, =CH–CH–C_6H_5), welches aus Benzol unter Zusatz von Petroläther in rein weißen, bei etwa 120° sich intensiv gelb färbenden und bei 130° unter Gasentwickelung schmelzenden Blättchen kristallisiert. Schon beim Aufbewahren und auch beim

[1]) Ann. Chem. 306, 176—193. — [2]) J. Thiele, Daselbst, S. 145—171; siehe das vorangehende Referat.

Behandeln mit Sodalösung oder beim Kochen mit Diäthylanilin spaltet es Bromwasserstoff ab, indem es dabei in Benzalphenylcrotonlacton übergeht. Die bei der Reduktion der Phenacylzimtsäure[1]) entstehende *Phenacylhydrozimtsäure*, $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5$ $-CH_2-CH(-COOH, -CH_2-COC_6H_5)$, bildet sich auch bei der Reduktion des Benzalphenylcrotonlactons mit verkupfertem Zinkstaub und Eisessig und kristallisiert aus Methylalkohol in schönen, weißen, bei 169,5° schmelzenden, in fast allen organischen Solvenzien leicht, in Methylalkohol schwerer, in Petroläther nicht löslichen Nadeln. Kaliumpermanganat wird von ihr in Sodalösung erst beim Stehen entfärbt. Natronlauge färbt ihre Lösung in Soda nicht gelb. Der *Methyläther*, $C_{18}H_{18}O_3$, erscheint in schlecht ausgebildeten, bei 68,5° schmelzenden Prismen. Das beim Behandeln des Methyläthers (1 g) in äthylalkoholischer Lösung (30 g) mit überschüssiger, verdünnter, essigsaurer Phenylhydrazinlösung entstehende *Phenylhydrazon des Methyläthers*, $C_{24}H_{24}N_2O_2$, bildet weiße, bei 106° unter Zersetzung schmelzende Nadeln. Die Phenacylhydrozimtsäure gibt zwei verschiedene Lactone, welche als *labiles* und *stabiles* unterschieden werden. Das *labile Lacton der Phenacylhydrozimtsäure (1-Benzyl-3-phenyl-β-crotonlacton)*, $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5$ $-CH_2-CH(-CO-O, -CH=CH-C_6H_5)$, wird aus dem Benzalphenylcrotonlacton (2 g) durch Behandeln in alkoholischer Lösung (75 ccm) mit Zinkstaub (11 g) und 30 proz. alkoholischer Schwefelsäure (15 g) unter Eiskühlung erhalten und bildet sich aus der Phenacylhydrozimtsäure (1 g) beim Übergießen mit Essigsäureanhydrid (8 bis 10 ccm) und Versetzen unter Kühlung mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Aus Methylalkohol kristallisiert dieses labile Lacton in weißen, dicken, bei 100 bis 101° schmelzenden Nadeln. Es reduziert in Sodalösung Kaliumpermanganatlösung sofort, reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, nimmt sofort Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bromwasserstoffentwickelung auf und wird durch verseifende Mittel und auch durch Bromwasserstoffeisessig glatt in Phenacylhydrozimtsäure übergeführt. Das *stabile Lacton der Phenacylhydrozimtsäure (1-Benzyl-3-phenyl-α-crotonlacton)*, $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5-CH_2=C(-CO-O, -CH-CH-C_6H_5)$, bildet sich aus dem labilen Lacton beim etwa anderthalbstündigen Kochen desselben mit dem siebenfachen Gewicht Essigsäureanhydrid und entsteht auch aus dem Phenacylbromhydrozimtsäurelacton bei der Reduktion desselben (2 g) in alkoholischer

---

[1]) J. Thiele, Ann. Chem. 306, 145—171; siehe vorangehendes Referat.

Lösung (160 g) mit Zinkstaub (12 g) und alkoholischer Salzsäure (40 g) oder 9proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung. Es bildet, aus Petroläther kristallisiert, schöne, langgestreckte, farblose, glänzende, meist zu Büscheln vereinigte, bei 66,5 bis 67° schmelzende, in allen organischen Solvenzien, außer Petroläther, sehr leicht, in Sodalösung nicht lösliche Blätter. Es reduziert in Sodalösung Kaliumpermanganatlösung sofort, nimmt weder in der Kälte noch in der Wärme Brom auf und wird durch Bromwasserstoffeisessig, ebenso wie das labile Lacton, glatt in Phenacylhydrozimtsäure umgewandelt. Schließlich versuchten die Verfasser noch, eine Phenyltribrombuttersäure darzustellen, um aus derselben ein α,β-ungesättigtes Lacton der Benzoylpropionsäure zu gewinnen, erhielten aber statt derselben bei der Einwirkung von Bromwasserstoffeisessig auf Phenyloxycrotonsäuredibromid[1]) das Acetylderivat desselben, das *Phenylacetyloxycrotonsäuredibromid*, C_6H_5–CHBr–CHBr–CH(–COOH, –OCOCH$_3$), welches auch beim Behandeln des Phenyloxycrotonsäuredibromids mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte entsteht. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig ein weißes, bei 207° unter starker Rotfärbung und Gasentwickelung schmelzendes Pulver dar. *Wt.*

Johannes Thiele und Karl Schleußner. Zur Darstellung der Phenylcinnamenylacrylsäure und des Diphenylbutadiëns[2]). — Die Verfasser stellten die schon von Rebuffat[3]) durch Kondensation von Zimtaldehyd mit Phenylessigsäure gewonnene *Phenylcinnamenylacrylsäure*, $C_{17}H_{14}O_2$ = C_6H_5–C(=CH–CH=CH–C_6H_5, –COOH) dar durch vierstündiges Erhitzen von phenylessigsaurem Natrium (52 g) mit Zimtaldehyd (39 g) und Essigsäureanhydrid (80 g) auf 155 bis 160°, dreimaliges Auskochen der klaren Schmelze mit etwa 1/2 Liter Wasser, Lösen des Rückstandes in Soda, Abfiltrieren des ungelöst bleibenden *Diphenylbutadiëns*, Extrahieren des Filtrates mit Äther zur Entfernung von Spuren des Kohlenwasserstoffes und von Schmieren und Eindampfen der vom Äther befreiten Lösung, bis das phenylcinnamenylacrylsaure Natrium auskristallisierte. Die Mutterlauge desselben gibt beim Ansäuern ebenfalls noch eine nicht geringe Menge roher Phenylcinnamenylacrylsäure. Das so gewonnene *Natriumsalz*, $C_{12}H_{13}O_2Na$, bildet große, glänzende, sich mit der Zeit gelb färbende, in warmem

---

[1]) Fittig, Ann. Chem. 299, 26; JB. f. 1898, S. 1020. — [2]) Ann. Chem. 306, 197—201. — [3]) Gazz. chim. ital. 15, 107; 20, 154; JB. f. 1885, S. 1555; f. 1890, S. 833.

Wasser leicht lösliche Blätter. Das ebenfalls von Rebuffat (l. c.) schon durch Destillation der Phenylcinnamenylacrylsäure gewonnene *Diphenylbutadiën*, C_6H_5–CH=CH–CH=CH–C_6H_5, wird am besten in der Weise erhalten, daß man Zimtaldehyd (42 g) mit phenylessigsaurem Natrium (56 g) auf 230 bis 240° erhitzt, in die klare Lösung im Laufe von anderthalb Stunden Essigsäureanhydrid (60 g) eintropfen läßt, nach beendeter Kohlensäureentwickelung noch eine Viertelstunde erhitzt, das Anhydrid durch Zusatz von Wasser zur heißen Reaktionsmasse zerstört, zweimal mit Wasser auskocht, den braunen, halbfesten Rückstand in Soda löst, den ungelöst bleibenden Kohlenwasserstoff mit Äther extrahiert und aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Das so gewonnene *Diphenylbutadiën* bildet weiße Blättchen mit schwacher, blauer Fluorescenz, schmilzt bei 147 bis 148° und siedet bei etwa 350°. Dasselbe (31 g) wird durch Behandeln in trockener, alkoholfreier Chloroformlösung (300 ccm) bei Zimmertemperatur mit Brom (7,5 ccm) in das ebenfalls schon von Rebuffat (l. c.) dargestellte *Diphenylbutadiëndibromid*, $(C_6H_5)_2C_4H_4Br_2$, übergeführt. Das neben diesem noch entstehende dicke, braune Öl enthält möglicherweise noch ein zweites Dibromid. Durch Reduktion desselben mit Zinkstaub und Eisessig kann man noch eine nicht unbeträchtliche Menge Diphenylbutadiën zurückgewinnen. Beim Digerieren mit Silberacetat zersetzt sich das Diphenylbutadiëndibromid unter Bildung eines hellen, braunen Öles, aus welchem sich mit der Zeit sehr wenig Kristalle absetzten. Die Natur sowohl des Öles wie der Kristalle konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden. *Wt.*

Johannes Thiele und Heinrich Rößner. Über das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure [1]). — Das durch Behandeln der Phenylcinnamenylacrylsäure (7,5 g) in einer Lösung von trockenem Schwefelkohlenstoff mit zwei Atomen Brom (1,5 ccm) gewonnene *Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure (2,5-Diphenyl-2,5-dibrom-3-pentensäure)*, $C_{17}H_{14}Br_2O_2$ = C_6H_5–CBr(–COOH, –CH=CH–CHBr–C_6H_5), bildet, anfangs aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther und dann zwei- bis dreimal aus Alkohol kristallisiert, entweder kurze, dicke Nadeln, oder auch feine, weiße, verfilzte Nädelchen, die bei 174 bis 175° schmelzen und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther unlöslich sind. Durch Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig wird es wieder in die Phenylcinnamenylacrylsäure zurückverwandelt. Der *Methyläther*, $C_{18}H_{16}Br_2O_2$, kristallisiert aus Methylalkohol in weißen,

[1]) Ann. Chem. 306, 201—224.

ohne Zersetzung bei 117 bis 118° schmelzenden, abgestumpften Prismen. Durch Einwirkung von Soda, Natriumacetat oder Ätzalkalien wird das Dibromid unter Kohlensäureverlust und Austausch der beiden Bromatome gegen ein Atom Sauerstoff in *Diphenyldihydrofuran*, $C_{16}H_{14}O = C_6H_5-CH(-O-CH-C_6H_5, -CH=CH)$ übergeführt, das in schwach gelblichen, bei 88 bis 89° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in kaltem Methylalkohol schwerer löslichen Kristallkörnern erscheint und sich beim Aufbewahren bald unter Gelbfärbung und Verflüssigung zersetzt. Dasselbe durch Eisenchlorid zu Diphenylfuran zu oxydieren, gelang nicht. Setzt man das Diphenyldihydrofuran 12 bis 24 Stunden unter einer Glasglocke der Einwirkung von Bromdämpfen aus, so verwandelt es sich in das *Tetrabromdiphenylfuran*, $C_{16}H_8Br_4O$, welches aus Benzol in schönen, weißen, bei 191° schmelzenden Nädelchen kristallisiert. Hiermit ist nachgewiesen, daß das Einwirkungsprodukt von Alkalien auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure ein Furanderivat ist und daraus folgt, daß die Bromatome in dem Dibromid in der 1,4-Stellung und nicht in Nachbarstellung addiert sind. Durch Chromsäure in Eisessiglösung wird das Tetrabromdiphenylfuran zu der bei 250° schmelzenden p-Brombenzoësäure oxydiert, deren Methyläther bei 79 bis 80°, und nicht, wie Olgiati[1]) fand, bei 74° schmilzt. Das beim 48-stündigen Stehen von Diphenylfuran in Bromdampf sich bildende *Pentabromdiphenylfuran*, $C_{16}H_7Br_5O = C_6H_3Br_2-C(=CBr-CBr, -O-C-C_6H_4Br)$, läßt sich auch aus dem Diphenyldihydrofuran erhalten und kristallisiert aus Benzol in weißen, bei 209 bis 210° schmelzenden Nadeln, die darin merklich schwerer löslich sind, als das Tetrabromderivat. Das durch 24stündiges Behandeln von Tetrabromdiphenylfuran (1 g) in Eisessiglösung (50 g) mit Zinkstaub (10 g) in der Kälte gewonnene *Tribromdiphenylfuran*, $C_{16}H_9Br_3O = C_6H_4Br-C(=CBr-CH, -O-C-C_6H_4Br)$, erscheint, aus Alkohol kristallisiert, in sehr feinen, weißen, bei 134° schmelzenden, in Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme schwer löslichen Nädelchen. Wird das Tetrabromdiphenylfuran (2 g) dagegen in Eisessiglösung (100 g) drei Stunden mit Zinkstaub (20 g) gekocht, so erhält man *p-Dibromdiphenylfuran*, $C_{16}H_{10}Br_2O = C_6H_4Br-C(=CH-CH, -O-C-C_6H_4Br)$, welches sich aus Benzol in langen,

[1]) Ber. 27, 3396.

dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln, aus Eisessig in weißen, glänzenden Blättchen ausscheidet, bei 201° schmilzt, in den organischen Solvenzien schwer löslich ist und durch Chromsäure in Eisessiglösung zu p-Brombenzoësäure oxydiert wird. Das beim Behandeln des in dem 15fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff gelösten Diphenyldihydrofurans mit zwei Atomen Brom in Schwefelkohlenstofflösung in der Kälte entstehende *Diphenyldihydrofurandibromid*, $C_{16}H_{14}Br_2O = C_6H_5{-}CH({-}CHBr{-}CHBr, {-}O{-}CH{-}C_6H_5)$, kristallisiert aus Alkohol in feinen, weißen, zu Warzen vereinigten, bei 110 bis 111° schmelzenden Nädelchen. Die bei der Einwirkung von Kali auf das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure neben dem Diphenyldihydrofuran entstehende *Phenylbromcinnamenylacrylsäure*, $C_{17}H_{13}BrO_2 = C_6H_5{-}C({-}COOH, {=}CH{-}CH{=}CBr{-}C_6H_5)$, fällt aus methylalkoholischer Lösung in gelben, unter Gasentwickelung bei 213 bis 214° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform und Benzol schwer, in Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol sehr schwer, in Ligroin nicht löslichen Kristallkörnern aus. Das *Kaliumsalz*, $C_{17}H_{12}BrO_2K . 2\,{}^1/_2H_2O$, das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{12}BrO_2Na . 2\,{}^1/_2H_2O$, und das *Ammoniumsalz* bilden dünne, glänzende, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Der *Methyläther*, $C_{18}H_{15}BrO_2$, erscheint in breiten Blättern oder dünnen Nadeln und schmilzt bei 127 bis 128°. Durch 20- bis 30stündiges Erhitzen mit einer Lösung von zwei Atomen Natrium in Methylalkohol im Einschlußrohre auf 170 bis 180° wird die Phenylbromcinnamenylacrylsäure in *Diphenylbutenincarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5{-}C({-}COOH, {=}CH{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5)$, übergeführt, welche aus Benzol in sehr feinen, weißen Nädelchen, aus Benzol-Ligroin in mikroskopischen Nädelchen kristallisiert, in Äthyl- und Methylalkohol und Benzol leicht, in Ligroin sehr schwer löslich ist, von Kaliumpermanganat in Sodalösung glatt zu Benzoësäure oxydiert wird und in alkoholischer Lösung unter Zusatz ihres doppelten Gewichtes Eisessig durch dreiprozentiges Natriumamalgam (das dreißigfache Gewicht) zu der bei 101 bis 102° schmelzenden 2,5-Diphenyl-3-pentensäure, $C_{17}H_{16}O_2$, reduziert wird. Das schon von Spiegel[1]) auf anderem Wege dargestellte *Cornicularlacton*, $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5{-}C({-}CO{-}O, {=}CH{-}C{=}CH{-}C_6H_5)$, bildet sich auch aus dem Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure (10 g) durch 15 minutenlanges Erhitzen desselben mit Diäthylanilin (15 g) auf 150°. Es kristallisiert aus Alkohol in gelben, verästelten, bei 141 bis 142° schmelzenden,

[1]) Ann. Chem. **219**, 23; JB. f. 1883, S. 1233.

in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht, in Eisessig und kaltem Methylalkohol schwer löslichen Nadeln und geht beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Sodalösung (1,5 Mol. auf 1 Mol. Lacton) in die *Cornicularsäure*, $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5-CH(-COOH, =CH-CO-CH_2-C_6H_5)$, über, welche aus Benzol in farblosen Täfelchen, aus Eisessig in glasglänzenden Tafeln kristallisiert, bei 122 bis 123° schmilzt, und in Methyl- und Äthylalkohol und Benzol leicht, in verdünnter Essigsäure, Ameisensäure und Schwefelkohlenstoff schwer, in Ligroin und Wasser sehr schwer löslich ist. Sie reduziert ammoniakalisch-alkalische Silberlösung, und ihre farblose Sodalösung wird durch Ätzkali tief gelb gefärbt und kuppelt dann mit Diazobenzolsulfosäure mit roter Farbe. Chlorammonium entfärbt die gelbe Lösung wieder. Das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{13}O_3Na . 2^1/_2 H_2O$, fällt aus alkoholischer Lösung in weißen, zu Büscheln vereinigten, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslichen Nadeln aus. Der *Methyläther*, $C_{17}H_{13}O_3(CH_3)$, bildet weiße, bei 95° schmelzende, in Benzol und Äthylalkohol leicht, in Methylalkohol schwerer lösliche Blättchen. Wie schon Spiegel (l. c.) gefunden, geht die Cornicularsäure bei der Reduktion mit Zinkstaub in die weiße, glänzende, bei 134° schmelzende Spieße darstellende *Hydrocornicularsäure*, $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5-CH(-COOH, -CH_2-CO-CH_2-C_6H_5)$, über. Das bei der Einwirkung von Semicarbazid auf Cornicularester statt des erwarteten Semicarbazons sich bildende *Benzylphenylpyridazon*, $C_{17}H_{14}N_2O = C_6H_5-C(-CO-NH-N, =CH-C-CH_2C_6H_5)$, kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden, bei 215° schmelzenden, in Soda leicht löslichen Nadeln. Der beim Behandeln des Cornicularsäureesters mit dem gleichen Gewichte Benzaldehyd unter Zusatz eines Tropfens Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur entstehende *Benzalcornicularsäure-Methyläther*, $C_{25}H_{20}O_3 = C_6H_5-C[-COOCH_3, =CH-CO-C(=CH-C_6H_5, -C_6H_5)]$, bildet, aus Alkohol kristallisiert, lange, gelbe, federförmig gruppierte, bei 138 bis 139° schmelzende Nadeln. Das endlich beim dreistündigen Digerieren von Diphenylbutadiëndibromid (5 g) mit Anilin (25 g) bei 40 bis 45° entstehende *Diphenyldianilinobuten*, $(C_6H_5)_2C_4H_4(NHC_6H_5)_2$, kristallisiert aus Alkohol in gelblichen, fast weißen, sternförmig gruppierten, bei 138 bis 139° schmelzenden Spießen. *Wt.*

Johannes Thiele und Jakob Meisenheimer. **Über die Reduktion der Dibenzalpropionsäure und der Phenylcinnamenylacrylsäure**[1]. — Bei der Reduktion der Dibenzalpropionsäure (50 g)

---

[1]) Ann. Chem. 305, 225—240.

in einer Lösung von Eisessig (70 g) und Alkohol (500 g) mit 3 proz. Natriumamalgam (750 g) in der Wärme erhält man *α-Benzylphenylisocrotonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5-CH_2-CH(COOH, -CH=CH-C_6H_5)$, welche aus 85 proz. Alkohol in farblosen, dicken, bei 124° schmelzenden, in allen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Ligroin leicht, in Wasser nicht löslichen Prismen kristallisiert und in Sodalösung Kaliumpermanganat momentan entfärbt. Das *Calciumsalz* stellt einen amorphen, flockigen, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag, das *Baryumsalz* eine ebenfalls in Wasser sehr schwer lösliche, harzige Masse dar. Beide Salze sind dagegen in fast allen organischen Solvenzien leicht löslich. Die beim Behandeln der α-Benzylphenylisocrotonsäure (10 g) in Chloroformlösung (60 bis 70 g) mit 2 Atomen Brom (2 ccm) bei 0° entstehende *ac. Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-brom-3-carbonsäure*, $C_{17}H_{15}BrO_2$, bildet, aus Benzol kristallisiert, ein weißes Pulver, aus Methylalkohol kristallisiert, schöne, weiße Nadeln, schmilzt bei 204 bis 205° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, nicht in Petroläther und Wasser. Wird sie (10 g) in Eisessiglösung (100 g) 20 bis 30 Minuten lang mit Zinkstaub (15 g) gekocht, so geht sie in die *ac. Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-3-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_2$, über, welche auch aus der Benzylphenylisocrotonsäure durch siebenstündiges Kochen derselben (3 g) mit Eisessig (10 g) und Schwefelsäure (3 g) erhalten wird. Sie kristallisiert aus Methylalkohol in sehr schönen, seideglänzenden, bei 177° schmelzenden, in den meisten organischen Solvenzien leicht, in Wasser und Petroläther nicht löslichen Nadeln, deren Lösung in Soda Kaliumpermanganat nicht entfärbt. Das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{15}O_2Na . 6 H_2O$, erscheint in schönen, glänzenden, in Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln. Bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat gibt die Säure o-Benzoylbenzoësäure, wodurch bewiesen wird, daß die Phenyltetrahydronaphtoësäure wirklich ein Derivat des α-Phenylnaphtalins ist. Das beim kurzen Kochen der Phenyltetrahydrobromnaphtalincarbonsäure (50 g) in alkoholischer Lösung (40 g) mit schwach überschüssiger Sodalösung sich bildende *1,4-Dihydro-1-phenylnaphtalin*, $C_{16}H_{14}$, wird auch in fast quantitativer Ausbeute beim Kochen der Säure (5 g) mit Diäthylanilin (10 g) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung erhalten und fällt aus methylalkoholischer Lösung in schönen, glänzenden, bei 50° schmelzenden Nadeln aus. Die beim Kochen der genannten Säure mit Sodalösung neben dem Kohlenwasserstoff noch entstehende *ac. Tetrahydronaphtalin-1-phenyl-2-oxy-3-carbonsäure*, $C_{17}H_{16}O_3$, erscheint,

aus Benzol kristallisiert, in wohl ausgebildeten, würfelähnlichen, bei 194° schmelzenden Kristallen, deren Lösung in Soda Kaliumpermanganat nicht entfärbt. Wird die α-Phenylcinnamenylacrylsäure ganz in derselben Weise wie die Dibenzalpropionsäure reduziert, so erhält man *2,5-Diphenyl-3-pentensäure*, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5-CH_2-CH{=}CH(-COOH, -CH-C_6H_5)$, welche dicke, tafelförmige, bei 101,5° schmelzende, in Wasser nicht, in Petroläther sehr schwer, in den sonstigen organischen Solvenzien sehr leicht lösliche Kristalle bildet und in Sodalösung Kaliumpermanganat sofort entfärbt. Das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{15}O_2)_2Ca . 2H_2O$, kristallisiert aus Alkohol in dünnen, seideglänzenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter löslichen Nadeln. Das *Natriumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Die durch 20stündiges Erwärmen der Diphenyl-3-pentensäure (30 g) mit 10proz. Natronlauge (350 g) auf dem Wasserbade entstehende *2,5-Diphenyl-2-pentensäure*, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5-CH_2-CH_2-CH{=}C(-COOH, -C_6H_5)$, kristallisiert aus Petroläther in schönen, seideglänzenden, bei 88° schmelzenden, in allen organischen Solvenzien mit Ausnahme von Petroläther leicht löslichen Nadeln und entfärbt in Sodalösung Kaliumpermanganat sofort. Das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{15}O_2Na . 5H_2O$, bildet schöne, glänzende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln. Durch drei- bis vierstündiges Kochen mit Eisessig (80 g) und Schwefelsäure (20 g) wird die Diphenyl-3-pentensäure in das schon von Spiegel[1]) beschriebene *Tetrahydrocornicularlacton (2,5-Diphenyl-1,4-pentanolid)*, $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5-CH_2-CH-CH_2-CH(-CO-O, -C_6H_5)$, umgewandelt, welches dicke, glänzende, bei 73° schmelzende, in allen organischen Solvenzien außer Petroläther sehr leicht lösliche Nadeln bildet, in Sodalösung unlöslich ist und Kaliumpermanganat nicht entfärbt. Von der diesem Lacton entsprechenden *Tetrahydrocornicularsäure (2,5-Diphenyl-4-Pentolsäure)*, $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5-CH_2-CH[-OH, -CH_2-CH(-COOH, -C_6H_5)]$, zeigen die Erdalkalisalze keine Neigung zu kristallisieren. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{17}O_3Ag$, stellt einen weißen, amorphen, ziemlich lichtbeständigen, in viel kochendem Wasser unter Zersetzung sich lösenden Niederschlag dar. *Wt.*

Johannes Thiele. Über die Kondensation von Phenylisocrotonsäure mit Pyrocinchonsäureanhydrid[2]). — Erhitzt man phenylisocrotonsaures Natrium (15 g) mit nach dem Verfahren von Rach[3]) dargestelltem Pyrocinchonsäureanhydrid (10 g) auf 150° und läßt

---

[1]) Ann. Chem. **219**, 1; JB. f. 1883, S. 1233. — [2]) Ann. Chem. **306**, 240—246. — [3]) Daselbst, **234**, 44; JB. f. 1886, S. 1387 ff.

innerhalb einer halben Stunde 15 ccm Essigsäureanhydrid in die Masse eintropfen, so entsteht *Cinnamylidendimethylcrotonlacton (Phenyl-7-dimethyl-2,3-heptatriënolid-1,4)*, $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH{=}C[{-}O{-}CO, {-}C({-}CH_3, {=}C{-}CH_3)]$, welches aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 153° schmelzenden, in kaltem Alkohol, Benzol und Äther sehr schwer, in Aceton leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln kristallisiert, in konzentrierter Schwefelsäure sich mit orangeroter Farbe und in alkoholischem Kali mit gelber, sehr schnell dunkelbraun werdender Farbe löst. Säuren fällen aus dieser Lösung einen gelben Niederschlag einer glatt in Soda löslichen Säure aus, aus der Sodalösung fällt schon beim Erwärmen das ursprüngliche Lacton wieder aus. Ebenso fällt das Lacton beim Sättigen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure und gelindem Erwärmen wieder fast quantitativ aus. Aus diesem Grunde gelang es nicht, die dem Lacton zugrunde liegende Oxysäure zu isolieren. Die alkalische Lösung des Lactons kuppelt mit Diazobenzol oder Diazobenzolsulfosäure mit intensiver, tiefroter Färbung. Die beim halbstündigen Erhitzen von phenylisocrotonsaurem Natrium (6 g) mit Essigsäureanhydrid (6 g) und Pyrocinchonsäureanhydrid (4 g) auf 140 bis 150° entstehende *Cinnamylidendimethylcrotonlactoncarbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_4$, welche als das erste Kondensationsprodukt aus Phenylisocrotonsäure und Pyrocinchonsäureanhydrid anzusehen ist, kristallisiert aus 70proz. Alkohol in kleinen, gelben, bei 216° schmelzenden Nadeln. Erhitzt man das Cinnamylidencrotonlacton (5 g) vier Stunden lang mit gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak (20 ccm) auf 125 bis 130°, so erhält man neben geringen Mengen eines gelben Imids, $C_{15}H_{15}NO$, als Hauptprodukt einen *Körper*, $C_{15}H_{17}NO_2$, welcher durch Addition von Ammoniak an das Lacton entstanden ist und aus Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, in weißen, ein Molekül Kristallwasser enthaltenden Blättchen kristallisiert, im wasserfreien Zustande bei 142° schmilzt, sich leicht in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Benzol löst, neutral reagiert und sehr schwachen Säurecharakter zeigt, indem er sich zwar nicht in Soda, wohl aber in Ätzalkalien löst. Das oben erwähnte *Imid*, $C_{15}H_{15}NO$, entsteht als Hauptprodukt, wenn man das alkoholische Ammoniak bei 150° auf das Cinnamylidendimethylcrotonlacton einwirken läßt. Es kristallisiert aus Eisessig in kleinen, gelben, unscharf bei 248° schmelzenden, in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol sehr schwer, in Eisessig schwer löslichen Nädelchen und unterscheidet sich von dem Lacton dadurch, daß seine gelbe Lösung in methylalkoholischem Kali sich an der Luft

nicht bräunt, und daß es beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder ausfällt. *Wt.*

P. Friedländer, H. Heilpern und M. Spielvogel. Untersuchungen über isomere Naphtalinderivate. Über Nitro- und Amidonaphtonitrile und -naphtoësäuren[1]). — Das *1,2-Nitronaphtylamin* wird am besten in der Weise dargestellt, daß man 90 g β-Acetnaphtalid in 120 g Eisessig suspendiert, unter Eiskühlung mit 70 g konzentrierter Salpetersäure versetzt, aus dem so erhaltenen Gemisch das 1,2-Nitroacetnaphtalid mit Benzol extrahiert und durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Man erhält es auch, indem man die durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit der dreifachen Menge kristallisierter Oxalsäure auf 140 bis 150° gewonnene β-Naphtyloxaminsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur in die vier- bis fünffache Menge konzentrierter Salpetersäure einträgt und das Produkt ebenfalls mit Benzol auskocht. Die *β-Naphtyloxaminsäure* kristallisiert aus Eisessig in weißen, bei 190° schmelzenden, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser wenig löslichen Blättchen. Ihr *Natrium-* und *Ammoniumsalz* sind in Wasser leicht, das *Baryum-* und *Calciumsalz* in Wasser wenig löslich. Diazotiert man 1,2-Nitronaphtylamin in alkalischer Lösung, verdünnt und trägt in Kupfercyanürcyankaliumlösung ein, so erhält man *1,2-Nitronaphtonitril*, welches aus dem Reaktionsprodukte mit Wasserdampf abgetrieben wird und hellbräunliche, bei 101° schmelzende, in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht lösliche Nadeln bildet. Beim Kochen mit Barytwasser geht das Nitril in die *4,2-Nitronaphtoësäure* über, welche aus Chloroform in rötlichen, bei 182° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. Das aus *5,2-Nitronaphtylamin* durch Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure, Diazotieren und Eintragen in Kupfercyanürcyankaliumlösung gewonnene *5,2-Nitronaphtonitril* kristallisiert aus 25 proz. Essigsäure in gelbbraunen Nadeln, aus Alkohol in kupferroten Nadeln, schmilzt bei 168° und wird durch halbstündiges Erhitzen mit der drei- bis vierfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:1) auf 150° in das aus Aceton in braungelben, bei 261 bis 263° schmelzenden Nadeln kristallisierende *5,2-Nitronaphtoësäureamid* übergeführt. Dasselbe gibt beim Lösen in siedender 10 proz. Natronlauge und Ansäuern *5,2-Nitronaphtoësäure*, welche sich aus alkoholischer Lösung in gelbweißen, bei 286 bis 287°

[1]) Mitt. Technol. Gewerb.-Mus. Wien [2] **8**, 316—323; Ref. Chem. Centr. **70**, I, 288—289.

schmelzenden, in Aceton leicht, in Alkohol wenig, in Wasser sehr wenig löslichen Nädelchen ausscheidet. Das *Ammonium*- und *Natriumsalz* bilden in Wasser leicht lösliche Nadeln, das *Baryumsalz* schöne, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das in analoger Weise aus dem 8,2-Nitronaphtylamin erhaltene *8,2-Nitronaphtonitril* kristallisiert aus Alkohol und Benzol in hellbraunen, bei 143° schmelzenden Nadeln und gibt beim Verseifen mit Schwefelsäure das bräunlich gelbe, bei 218° schmelzende Nadeln darstellende *8,2-Nitronaphtoësäureamid*, das beim weiteren Verseifen die hellbraune, bei 295° schmelzende, Nädelchen bildende *8,2-Nitronaphtoësäure* liefert. Das durch Destillation eines Gemisches von naphtylaminsulfosaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz (2 Tln.), Ansäuern des Destillates mit Salzsäure und Fällen mit Natronlauge dargestellte *1,5-Naphtylaminnitril* kristallisiert aus Essigsäure in hell grünlichgelben, bei 137° schmelzenden, in Alkohol, Äther und heißem Wasser wenig löslichen Nadeln und wird durch Verseifen mit der sechsfachen Menge Schwefelsäure (2:1) in die schon bekannte *1,5-Amidonaphtoësäure* übergeführt, welche ihrerseits wieder in die *1,5-Oxynaphtoësäure* umgewandelt wird. Dieselbe bildet bei 219° schmelzende, in Alkohol, Äther und Eisessig leicht, in Wasser wenig lösliche, weiße Nädelchen. Der *Äthyläther* kristallisiert aus Benzol in weißen, bei 73° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin wenig, in Wasser nicht löslichen Nädelchen. Das in analoger Weise gewonnene *2,7-Naphtylaminnitril* bildet, aus Toluol kristallisiert, hellgelbe, bei 170 bis 171° schmelzende Nadeln, die aus diesem gewonnene *2,7-Amidonaphtoësäure* weiße, bei 245° schmelzende Nadeln und die *2,7-Oxynaphtoësäure* bei 245° schmelzende Blättchen. Das *1,7-Naphtylaminnitril* endlich schmilzt bei 117°. *Wt.*

Paul Fritsch und Felix Feldmann. Synthese aromatischer disubstituierter Essigsäuren mittels Chloral[1]). — Die Synthese beruht darauf, daß die bei der Kondensation von Chloral mit Benzol, Toluol, Anisol, Phenetol entstehenden Trichloräthanderivate durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Dichloräthylenderivate und diese durch Erhitzen mit Natriumäthylat im Einschmelzrohre in die entsprechenden disubstituierten Essigsäuren übergeführt wurden. Die Kondensationsprodukte des Chlorals mit Benzol, Toluol und Anisol, das *Diphenyltrichloräthan*, $CCl_3{-}CH(C_6H_5)_2$ [2]), das *Ditolyltrichloräthan*, $CCl_3{-}CH(C_6H_4{-}CH_3)_2$ [3]) und das *Dianisyl-*

[1]) Ann. Chem. 306, 72—86; siehe auch Felix Feldmann, Inaugural-Dissert., Marburg 1898. — [2]) Baeyer, Ber. 5, 1098. — [3]) O. Fischer, Ber. 7, 1191.

trichloräthan, $CCl_3-CH(C_6H_4-OCH_3)_2$[1]), sind schon früher dargestellt und beschrieben. Der Schmelzpunkt des letzteren wurde bei 89° gefunden, während Elbs (l. c.) für denselben 92° angibt. Das *Diphenetyltrichloräthan*, $CCl_3-CH(C_6H_4-OC_2H_5)_2$, wurde durch Behandeln einer Lösung von Phenetol (50 g) und Chloralhydrat (40 g) in Eisessig (50 ccm) mit konzentrierter Schwefelsäure (100 ccm) bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur und Umkristallisieren des zur Entfernung öliger Verunreinigungen mit 70 proz. kaltem Alkohol behandelten Reaktionsproduktes aus Chloroform unter Zusatz von absolutem Alkohol in glasglänzenden, säulenförmigen, bei 105° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Alkohol schwer löslichen Kristallen erhalten. Die Umwandlung dieser Trichloräthanderivate in Dichloräthylenderivate erfolgt nach der Gleichung: $CCl_3-CH(C_6H_4-R)_2 + KOH = CCl_2 =C(C_6H_4-R)_2 + KCl + H_2O$, worin $R = H$, CH_3, OCH_3, OC_2H_5 bedeutet, durch etwa einstündiges Kochen derselben mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das hierbei entstehende *Diphenyldichloräthylen*, $CCl_2=C(C_6H_5)_2$[2]), ebenso wie das *Ditolyldichloräthylen*, $CCl_2=C(C_6H_4-CH_3)_2$[3]), sind schon früher dargestellt und beschrieben. Das *Dianisyldichloräthylen*, $CCl_2=C(C_6H_4-OCH_3)_2$, kristallisiert aus Chloroformalkohol in dicken, prismatischen, bei 113° schmelzenden, in Benzol, Chloroform und Äther leicht, in Alkohol schwer löslichen Nadeln und das *Diphenetyldichloräthylen*, $CCl_2=C(C_6H_4-OC_2H_5)_2$, ebenfalls aus Chloroformalkohol in glänzenden, bei 106,5° schmelzenden Nadeln, die die gleichen Löslichkeitsverhältnisse zeigen, wie die Dianisylverbindung. Die Umwandlung der Dichloräthylenderivate in die entsprechenden disubstituierten Essigsäuren wurde mittels einer Natriumalkoholatlösung in Einschmelzröhren vorgenommen. Bei der Umwandlung des Ditolyl-, bezw. Diphenetyldichloräthylens wurden neben den disubstituierten Essigsäuren noch bei 136° schmelzendes *Dimethyltolan*, $CH_3-C_6H_4-C\equiv C-C_6H_4 -CH_3$, bezw. bei 162° schmelzendes *Diäthoxytolan*, $(C_6H_4-OC_2H_5) C\equiv C(C_6H_4-OC_2H_5)$, erhalten. Die schon früher von Jena[4]), Symons und Zincke[5]) und von Rattner[6]) beschriebene *Diphenylessigsäure*, $(C_6H_5)_2CHCOOH$, zeigte, aus Diphenyldichloräthylen dargestellt, den Schmelzp. 146°, während ihr Methyläther bei 60° und ihr Äthyläther bei 57 bis 58° schmolz. Die *Di-p-*

---

[1]) Elbs, J. pr. Chem. [2] 47, 68; JB. f. 1893, S. 1073 ff. — [2]) Baeyer, Ber. 6, 223. — [3]) O. Fischer, Ber. 7, 1191. — [4]) Ann. Chem. **155**, 84. — [5]) Daselbst **171**, 126. — [6]) Ber. **21**, 1317; JB. f. 1888, S. 694 ff.

tolylessigsäure, $(CH_3-C_6H_4)_2CHCOOH$, kristallisiert aus Eisessig in derben, bei 144° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Eisessig leicht, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Der *Methyläther*, $(CH_3-C_6H_4)_2CH-COOCH_3$, bildet tafelförmige, bei 36 bis 37° schmelzende Kristalle, der *Äthyläther*, $(CH_3-C_6H_4)_2$ $CH-COOC_2H_5$, bei 65° schmelzende Tafeln. Das *Ammoniumsalz*, $(CH_3-C_6H_4)_2CH-COONH_4$, erscheint in feinen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln, das *Baryumsalz*, $[(CH_3-C_6H_4)_2CHCOO]_2$ $Ba . 2 H_2O$, in feinen, glänzenden, in heißem Wasser ziemlich schwer, in heißem Alkohol leichter löslichen Nadeln und das *Calciumsalz*, $[(CH_3-C_6H_4)_2CHCOO]_2Ca . 2 H_2O$, in mikroskopisch feinen Nädelchen. Die *Di-p-anisylessigsäure*, $(CH_3O-C_6H_4)_2CHCOOH$, kristallisiert aus Eisessig in glänzenden, bei 110° schmelzenden Nadeln. Der *Methyläther* erscheint in glänzenden, bei 66 bis 67° schmelzenden Tafeln. Der *Äthyläther* blieb auch nach wochenlangem Stehen ölig. Das *Ammoniumsalz* wurde nur als zähe Masse erhalten. Das *Baryumsalz*, $[(CH_3O-C_6H_4)_2CHCOO]_2Ba$ $. H_2O$, bildet feine, nur 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Nädelchen, das *Calciumsalz*, $[(CH_3O-C_6H_4)_2CH-COO]_2Ca . 2 H_2O$, büschelförmig gruppierte Nädelchen. Die *Di-p-phenetylessigsäure*, $(C_2H_5O-C_6H_4)_2CHCOOH$, kristallisiert aus Eisessig in stark glänzenden, bei 114° schmelzenden Nädelchen. Der *Methyläther* bildet glänzende, tafelförmige, bei 68° schmelzende Kristalle, der *Äthyläther* ähnliche, bei 47° schmelzende Kristalle. Das *Ammoniumsalz* konnte nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden. Das *Barymsalz*, $[(C_2H_5O-C_6H_4)_2CHCOO]_2Ba . 2 H_2O$, stellt sternförmig gruppierte, in Wasser schwer lösliche Nädelchen, das *Calciumsalz*, $[(C_2H_5O-C_6H_4)_2CHCOO]_2Ca . 2 H_2O$, feine, in Wasser schwer lösliche Nädelchen dar. Daß bei der Kondensation des Chlorals mit Toluol, Anisol und Phenetol die Aldehydgruppe in p-Stellung zu den Substituenten eingreift, daß mithin auch die aus diesen Kondensationsprodukten gewonnenen, substituierten Essigsäuren als Di-p-toluylessigsäure, Di-p-anisylessigsäure und Di-p-phenetylessigsäure konstituiert sind, wurde dadurch erwiesen, daß die durch Oxydation dieser Säuren erhaltenen Ketone von der allgemeinen Formel $(-C_6H_4-, -C_6H_4-)CO$ als identisch gefunden wurden mit den Ketonen, bei welchen die p-Stellung der Substituenten schon früher festgestellt ist. *Wt.*

Säuren mit 3 At. Sauerstoff.

W. Fresenius und L. Grünhut. Kritische Untersuchung über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure[1]). — Die Verfasser haben die folgenden Methoden zur quantitativen Bestimmung der *Salicylsäure*, nämlich das Verfahren der Ausschüttelung, die jodometrische Methode von J. Messinger und G. Vortmann[2]), und die Titration mit Bromlösung nach Fr. Freyer[3]) einer kritischen Nachprüfung unterzogen, wobei sie fanden, daß nur das letztgenannte Verfahren befriedigende Resultate lieferte, und daß die beiden ersteren sich zur Anwendung in der analytischen Praxis nicht eignen. Sie machten noch darauf aufmerksam, daß, wenn man aus salicylsaurem Natrium und Stärke bestehende Arzneitabletten nach der Methode von Freyer analysieren will, man keine wässerige Lösung derselben verwenden darf, weil die Stärke darin bei der Titration störend einwirkt. In diesem Falle löst man die Substanz in 90 proz. Alkohol, bringt die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, filtriert von der ungelösten Stärke ab und benutzt einen aliquoten Teil des Filtrates zur Analyse. Schließlich fanden die Verfasser noch, daß die colorimetrische Bestimmung der *Salicylsäure* mit Eisenchlorid nur bei Salicylsäuremengen, welche kleiner sind als 2 mg, brauchbar ist. *Wt.*

Wilhelm Kollo. Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure und des Wismutoxydes im Wismutsalicylat[4]). — Da die Zusammensetzung des *Wismutsalicylates* keine gleichmäßige ist, sollten zu seiner Bewertung sowohl das *Wismutoxyd* als auch die *Salicylsäure* bestimmt werden, was nach dem von dem Verfasser auf Grund der Thomsschen Methode[5]) ausgearbeiteten Verfahren folgendermaßen geschieht: 2 g Wismutsalicylat werden mit etwa 30 ccm Wasser angeschüttelt, mit genau 10 ccm Normallauge auf dem Wasserbade erwärmt, das abgeschiedene Hydrat auf gewogenem Filter in einen 250 ccm-Meßkolben ausgewaschen und ein aliquoter Teil des auf 250 ccm gebrauchten Filtrates mit Normalsäure zurücktitriert. Aus der verbrauchten Menge Normallauge wird die *Salicylsäure*, aus dem bei 100° getrockneten Niederschlage von der Zusammensetzung BiO_2H das *Wismutoxyd*, Bi_2O_3,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 38, 292—301. — [2]) Ber. 22, 2312; 23, 2753; JB. f. 1889, S. 1394 ff.; f. 1890, S. 2496. — [3]) Chemikerzeit. 20, 820; JB. f. 1896, S. 2287. — [4]) Pharm. Post 32, 2—4; Ref. Chem. Centr. 70, I, 392—393. — [5]) Ber. deutsch. pharm. Ges. 1898, S. 119.

berechnet. Hieran anschließend bemerkte Verfasser noch, daß beder Bereitung des Wismutsalicylates nach der Methode von Jaillet und Ragouci der Salicylatniederschlag nicht bis zum Aufhören der Eisenchloridreaktion im Waschwasser zu waschen ist, sondern nur, bis dieses nicht mehr Salicylsäure an Äther abgibt, da basisches salicylsaures Wismut in Wasser etwas löslich ist. *Wt.*

W. E. Ringer. Bereitung von o-Oxymethyl(äthyl)benzonitril[1]. — *o-Oxymethylbenzonitril*, Öl vom Siedep. 260°; wird durch ein Gemenge von Kohlendioxyd und Alkohol in eine kristallinische Masse, Schmelzp. 24,5°, verwandelt und liefert beim Kochen mit 50proz. Schwefelsäure Salicylsäure. — *o-Oxäthylbenzonitril*, Öl vom Siedep. 235,5°, bildet, zum Erstarren gebracht, eine Masse vom Schmelzp. 5°. — Es kann also eine CN-Gruppe in o- oder p-Stellung zu einer NO_2-Gruppe durch Oxalkyl substituiert werden. *L. H.*

W. Reinders und W. E. Ringer. Aromatische Nitrokörper. IV. Über die Substitution der Nitrogruppe durch Oxymethyl und Oxäthyl[2]. — *p-Nitrobenzonitril*, aus p-Nitranilin nach Sandmeyer erhalten, bildet gelbe Blättchen vom Schmelzp. 147°. Es wurde acht Stunden lang mit Natriummethylat gekocht. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Abdestillieren des Methylalkohols wurde das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf destilliert. — *p-Oxymethylbenzonitril*, $C_6H_4.CN.OCH_3$, bildet weiße Blättchen vom Schmelzp. 59°, Siedep. 240,1°. Beim Verseifen mit alkoholischer Natronlauge entsteht die p-Oxmethylbenzoësäure, Nadeln vom Schmelzp. 180°. — *p-Oxäthylbenzonitril*, weiße Nadeln vom Schmelzp. 57°. *L. H.*

Louis Henry. Über das Anisnitril[3] — Das vom Verfasser[4] schon früher beschriebene *Anisnitril*, $(CH_3O)C_6H_4{-}CN$, welches aus ätherischer Lösung in großen, bei 60° schmelzenden, anscheinend rechtwinkligen, schiefen Prismen kristallisiert und unter 765 mm Druck bei 256 bis 257° siedet, entsteht leicht und glatt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Anisamid*, $(CH_3O)C_6H_4{-}CONH_2$, und ist identisch mit dem von Reinders und Ringer[5] durch Einwirkung von Natriummethylat auf p-Nitrobenzonitril dargestellten p-Oxymethylbenzonitril, was diese Forscher über-

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 330—333. — [2] Daselbst, S. 326—330; vergl. auch unter Nitroderivaten. — [3] Belg. Acad. Bull. [3] 37, 582—588; Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 466—467. — [4] Belg. Acad. Bull. [2] 28, 552; JB. f. 1869, S. 612. — [5] Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 326; siehe das vorangehende Referat.

sehen haben. Das ebenfalls von ihnen (l. c.) dargestellte p-Oxyäthylbenzonitril, $(OC_2H_5)C_6H_4-CN$, ist auf Veranlassung von A. Pinner schon früher von P. Eberhardt[1]) dargestellt worden. In dem Anisnitril nehmen die Oxymethylgruppe und die Cyangruppe die Stellungen 1 und 4 ein; sie könnten aber auch ihre Plätze tauschen, so daß die Oxymethylgruppe die Stellung 4 und die Cyangruppe die Stellung 1 einnehmen würde. Beide Verbindungen $\underset{[1]}{(CH_3O)}C_6H_4\underset{[4]}{-CN}$ und $\underset{[4]}{(CH_3O)}C_6H_4\underset{[1]}{-CN}$ sind aber identisch. Das zur Darstellung des Anisamids verwendete *Anisylchlorid*, $(CH_3O)C_6H_4-COCl$, wird leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anissäure erhalten und bildet eine vollkommen farblose, schwach riechende, an der Luft schwach rauchende, unter 760 mm Druck konstant bei 265° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,260 bei 30°. Im festen Zustande schmilzt es bei 24,2°. *Wt.*

G. Mazzara. Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Alkyloxybenzoate[2]). — Während die Phenolacetate und Phenolbenzoate und ebenso auch die Oxybenzoësäuren sich vermittelst Sulfurylchlorids nicht chlorieren lassen, fand Verfasser, daß die Alkyloxybenzoate sich Sulfurylchlorid gegenüber wie Phenole verhalten, indem sie sich mit Hilfe desselben in Chlorderivate überführen lassen. Er untersuchte zuerst die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den durch vierstündiges Kochen von Salicylsäure (112 g) mit absolutem Alkohol (200 g) und konzentrierter Schwefelsäure (20 g) dargestellten Salicylsäure-Äthyläther. Der bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid (20 g) auf den Salicylsäure-Äthyläther entstehende *5-Chlorsalicylsäure-Äthyläther*, $C_6H_3(-OH, -Cl, COOC_2H_5)$, kristallisiert aus Alkohol in langen, glänzenden, bei 25° schmelzenden Nadeln und wird durch dreistündiges Erhitzen mit Jodäthyl und Kalihydrat in Gegenwart von absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre in den eine kristallinische, bei gewöhnlicher Temperatur sich verflüssigende Masse darstellenden und unter 55 mm Druck bei 226° siedenden *5-Chloräthylsalicylsäure-Äthyläther*, $C_6H_3(-OC_2H_5, -Cl, -COOC_2H_5)$, übergeführt. Die durch Verseifung desselben mit 40proz. Kalilauge gewonnene *5-Chloräthylsalicylsäure*, $C_6H_3(-OC_2H_5, -Cl, -COOH)$, bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, weiße, glänzende, bei 118° schmelzende Plättchen. Der 5-Chlorsalicylsäure-Äthyläther geht beim fünfstündigen Erhitzen mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre in das aus Benzol in weißen, glänzenden, bei 223,5 bis 224° schmelzenden Blättchen kristallisierende *5-Chlor-*

[1]) Ber. 23, 2953; JB. f. 1890, S. 967. — [2]) Gazz. chim. ital. 29, I, 340—347.

salicylsäureamid, $C_6H_3(-OH, -Cl, -CONH_2)$, über, und gibt beim Verseifen mit 40proz. Kalilauge die *5-Chlorsalicylsäure.* Beim Behandeln des Salicylsäure-Äthyläthers mit einem Überschuß von Sulfurylchlorid bildet sich keine Spur von Dichlorsalicylsäureester, es entsteht bei dieser Reaktion stets nur der 5-Chlorsalicylsäure-Äthyläther, und verhält sich der Salicylsäure-Äthyläther hierbei vollkommen dem Phenol analog, welches bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auch nur 1 Atom Chlor aufnimmt unter Bildung von p-Chlorphenol. *Wt.*

G. Mazzara. Über die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Äthyl-3-oxybenzoat [1]). — Während man, in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Peratoner [2]), bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf den Salicylsäure-Äthyläther nur ein Substitutionsprodukt, den 5-Chlorsalicylsäure-Äthyläther, erhält, entsteht beim Behandeln des m-Oxybenzoësäure-Äthyläthers mit Sulfurylchlorid ein Gemisch zweier isomerer Monooxychlorderivate, von denen das eine als der 6-Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthyläther, $C_6H_3(OH)ClCOOC_2H_5$, erkannt wurde. Welche Stellung das Chlor in dem isomeren Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthyläther einnimmt, konnte noch nicht festgestellt werden. Derselbe wurde in Form seines Hydrates erhalten, und auch der entsprechende Chlor-3-oxybenzoësäure-Methyläther, $C_6H_3Cl(OH)COOCH_3$, bildet mit Wasser ein bei 70 bis 71° schmelzendes Hydrat, während der wasserfreie Ester bei 62 bis 65° schmilzt. Aus dieser Tatsache, daß die Ester in ihrer Hydratform einen höheren Schmelzpunkt zeigen, wie im wasserfreien Zustande, folgert Verfasser, daß das Wasser in denselben unter dem Einflusse der negativen Gruppen chemisch gebunden ist und die Ester die Konstitution $C_6H_3(OH)ClC(-OH, -OH, -OC_2H_5$ bezw. $-OCH_3)$, besitzen. Der ebenso wie der korrespondierende Salicylsäure-Äthyläther durch Esterifizierung der m-Oxybenzoësäure mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte *m-Oxybenzoësäure-Äthyläther* siedet bei 295° und kristallisiert aus Benzol in glänzenden, bei 72° schmelzenden Blättchen. Derselbe (29 g) wird beim Behandeln mit Sulfurylchlorid (23 g) in ein Produkt übergeführt, das sich in Berührung mit Wasser oder mit verdünnter Sodalösung in eine breiige, aus zwei Verbindungen bestehende Masse verwandelt, von denen die ölige der 6-Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthyläther, $C_6H_3(OH)ClCOOC_2H_5$, ist, während die feste das Äthylätherhydrat der mit der 6-Chlor-3-oxy-

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 371—383. — [2]) Daselbst 28, 197; JB. f. 1898, S. 1677.

benzoësäure isomeren Säure darstellt. Von der öligen Verbindung entstanden 21 g, von der festen 12 g. Der *6-Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthyläther*, $C_6H_3(OH)ClCOOC_2H_5$, bildet eine dicke, gelbliche, nicht fest werdende Flüssigkeit und wird durch 35 proz. Kalilauge zu der harte, lange, glänzende, bei 178° schmelzende Nadeln darstellenden *6-Chlor-3-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)ClCOOH$[1]), verseift, welche bei der Esterifizierung mit Alkohol und trockenem Salzsäuregas wieder den obigen öligen Äthyläther liefert. Der durch Erhitzen der 6-Chlor-3-oxybenzoësäure (10 g) mit Methylalkohol (16 g) und konzentrierter Schwefelsäure (1,5 g) dargestellte *6-Chlor-3-oxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(OH)ClCOOCH_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in dicken, glänzenden, bei 100° schmelzenden Tafeln. Er (8,5 g) wird beim Erhitzen mit Jodmethyl (7 g) und Ätzkali (3 g) in Gegenwart von Methylalkohol in den eine ölige Flüssigkeit darstellenden *6-Chlor-3-methyloxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(OCH_3)ClCOOCH_3$, übergeführt, der beim Verseifen mit 35 proz. Kalilauge die aus verdünntem Alkohol in langen, glänzenden, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln kristallisierende *6-Chlor-3-methyloxybenzoësäure* gibt, welche sich als identisch mit der von Peratoner und Condorelli[2]) bei der Oxydation des Methyläthers des 6-Chlor-m-kresols erhaltenen Säure erwies. Das neben dem flüssigen 6-Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthyläther in fester Form sich abscheidende *Chlor-3-oxybenzoësäure-Äthylätherhydrat*, $C_6H_3(OH)ClCOOC_2H_5 . H_2O$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, weißen, in Alkohol und Äther leicht löslichen, bei 58° schmelzenden Nadeln und geht beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt und auch beim Behandeln mit Petroläther oder Benzol in den eine dicke, ölige Flüssigkeit darstellenden wasserfreien Ester über. Beim Verseifen mit 35 proz. Kalilauge gibt er die aus Benzol in prismatischen, bei 156 bis 157° schmelzenden Blättchen kristallisierende *Chlor-3-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)ClCOOH$, deren *Silbersalz*, $C_6H_3(OH)ClCOOAg$, einen weißen, kristallinischen Niederschlag bildet. Das durch Erhitzen der Chlor-3-oxybenzoësäure mit Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure gewonnene *Chlor-3-oxybenzoësäure-Methylätherhydrat*, $C_6H_3(OH)ClCOOCH_3 . H_2O$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, weißen, bei 70 bis 71° schmelzenden Prismen und verliert bei dieser Temperatur sein Kristallwasser, indem es dabei in den bei 62 bis 65° schmelzenden *Chlor-3-oxybenzoësäure-*

---

[1]) Siehe Peratoner und Condorelli, Gazz. chim. ital. **28**, 197; JB. f. 1898, S. 1677. — [2]) Gazz. chim. ital. **28**, 197; JB. f. 1898, S. 1677.

Methyläther, $C_6H_3(OH)ClCOOCH_3$, übergeht. Der durch mehrstündiges Erhitzen des Chlor-3-oxybenzoësäure-Methyläthers (1 Mol.) mit Jodmethyl (1 Mol.) und Ätzkali (1 Mol.) in Gegenwart von Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 130° gewonnene *Chlor-3-methyloxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(OCH_3)ClCOOCH_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 41 bis 42° schmelzenden Nadeln. Er enthält kein Wasser. In den Mutterlaugen der 6-Chlor-3-oxybenzoësäuren fand sich in geringer Menge noch eine gegen 100° schmelzende und in Blättchen kristallisierende Säure, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

G. Mazzara. Über die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Alkyl-4-oxybenzoate[1]). — Verfasser ist der Ansicht, daß die Grenze der Chlorierung der Alkyloxybenzoate durch Sulfurylchlorid mehr durch die Stellung der substituierenden Gruppen als durch ihre Natur bedingt wird. Der p-Oxybenzoësäure-Methyläther wurde vom Verfasser in derselben Weise dargestellt, wie der Salicylsäure-Methyläther. Beim Behandeln desselben (10,5 g = 1 Mol.) mit Sulfurylchlorid (9,7 g = 1 Mol.) wurde der *3-Chlor-4-oxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_3(OH)ClCOOCH_3$, gewonnen, welcher sich aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden, nadelförmigen, bei 107° schmelzenden Kristallen abscheidet und bei der Verseifung mit 40proz. Kalilauge die aus wässeriger Lösung in seideglänzenden, bei 169 bis 170° schmelzenden Kristallen ausfallende *3-Chlor-4-oxybenzoësäure* gibt. Beim Erhitzen derselben (1 Mol.) mit Jodmethyl (2 Mol.) und Ätzkali (2 Mol.) in Gegenwart von Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhält man den aus verdünntem Alkohol sich in weißen, glänzenden, bei 93 bis 94° schmelzenden Kristallen abscheidenden *3-Chloranissäure-Methyläther*, $C_6H_3(OCH_3)ClCOOCH_3$, aus welchem man bei der Verseifung mit 40proz. Kalilauge die aus verdünnter Essigsäure in Schüppchen vom Schmelzp. 214,5 bis 215° kristallisierende *3-Chloranissäure*, $C_6H_3(OCH_3)ClCOOH$, erhält. Der bei der direkten Chlorierung des p-Oxybenzoësäure-Äthyläthers (1 Mol.) mit Sulfurylchlorid (1 Mol.) sich bildende *3-Chlor-4-oxybenzoësäure-Äthyläther*, $C_6H_3(OH)ClCOOC_2H_5$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln. Läßt man aber 2 Mol. Sulfurylchlorid (41 g) auf 1 Mol p-Oxybenzoësäureäther (25 g) einwirken, so erhält man den *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäure-Äthyläther*, $C_6H_2(OH)Cl_2COOC_2H_5$, welcher, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, kleine, weiße, nadelförmige,

---

[1]) Gazz. chim. ital. **29**, I, 383—389.

bei 116° schmelzende Kristalle darstellt und beim Verseifen mit 35proz. Kalilauge die aus verdünntem Alkohol sich in feinen, weißen, bei 257 bis 258,5° schmelzenden Kristallen abscheidende *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäure* liefert. Der bei der Einwirkung von 2 Mol. Sulfurylchlorid auf 1 Mol. p-Oxybenzoësäure-Methyläther entstehende *3,5-Dichlor-4-oxybenzoësäure-Methyläther*, $C_6H_2(OH)Cl_2COOCH_3$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden, bei 121° schmelzenden Nadeln und gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein bei 70 bis 71° schmelzende Blättchen darstellendes *Acetylderivat*. *Wt.*

Georg Cohn. Über die Salicylanilidacetsäure und ihre Derivate [1]). — Verfasser erhielt die *Salicylanilidacetsäure*, $C_6H_4(-O-CH_2-COOH, -CO-NH-C_6H_5)$, durch etwa zwei Stunden langes Erhitzen von Salicylanilid (10 g) mit Chloressigsäure (10 g) und der genügenden Menge 20proz. Natronlauge auf dem Wasserbade und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit einer verdünnten Säure. Da die so gewonnene Salicylanilidacetsäure stets noch unverändertes Salicylanilid enthält, wird sie zur Trennung von demselben in der gerade ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, die filtrierte Lösung mit Kohlensäure behandelt, das sich ausscheidende Anilid abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure zersetzt und die hierbei in weißen, zusammenbackenden Flocken ausfallende *Salicylanilidacetsäure* aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält sie so in Nadeln, welche bei etwa 159° schmelzen. Die in analoger Weise dargestellte *Salicylphenetididacetsäure*, $C_6H_4(-O-CH_2-COOH, -CO-NH-C_6H_4-O-C_2H_5)$, kristallisiert aus Methylalkohol in schwer löslichen, rhombischen, bei 175 bis 178° schmelzenden Blättchen, und die ebenso gewonnene *Salicylanisididacetsäure*, $C_6H_4(-O-CH_2-COOH, -CO-NH-C_6H_4-O-CH_3)$, ebenfalls aus Methylalkohol in Büscheln langer, unscharf bei 174° schmelzender Nadeln. Das *Natriumsalz der Salicylphenetididacetsäure* bildet aus feinen Nadeln bestehende, in Wasser äußerst leicht lösliche Kugeln und besitzt bitteren Geschmack. *Wt.*

Armin Fischer und F. Schaar-Rosenberg. Über Beizenfarbstoffe aus 5-Amidosalicylsäure [2]). — Die bis jetzt durch Reduktion der entsprechenden Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure [3]) bezw. Zinn und Eisessig [4]), oder durch Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in Vitriolöl [5]) gewonnene *5-Amidosalicyl-*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **60**, 404—406. — [2]) Ber. **32**, 81—84. — [3]) Beilstein, Ann. Chem. **130**, 243. — [4]) Hübner, Ann. Chem. **195**, 18. — [5]) Gattermann, Ber. **26**, 1850; JB. f. 1893, S. 195f.

säure wird am besten in der Weise dargestellt, daß das Lösungsgemisch von 500 g salzsaurem Anilin, 600 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und 3000 g Eis bei — 20° mit einer Lösung von 290 g Natriumnitrit in 1000 g Wasser vereinigt, die so erhaltene Diazoniumchloridlösung nach 15 Minuten langem Stehen unter Rühren in eine Lösung von 533 g Salicylsäure und 2200 g kristallisierter Soda in 10 Liter Wasser eingetragen, das abfiltrierte und mit wenig Wasser ausgewaschene gelbe Natriumsalz der Azosäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, in eine vorher erwärmte Lösung von 1720 g Zinnchlorür in 3500 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 eingetragen, die entfärbte, fast klare Flüssigkeit heiß filtriert, das Filtrat mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt, das sich als eine farblose Kristallmasse ausscheidende Gemisch von salzsaurer Amidosalicylsäure und salzsaurem Anilin von der noch warmen Lösung durch Filtration getrennt, mit verdünnter Salzsäure (1:1) ausgewaschen, in 5 Liter Wasser heiß gelöst, und die nunmehr fast reine, nur Spuren von Zinn noch enthaltende *salzsaure Amidosalicylsäure* endlich durch Zumischen des gleichen Volumens konzentrierter Salzsäure in weißen Kristallen abgeschieden wird. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhält man sie vollständig zinnfrei. Beim Erhitzen mit Fluoresceïnchlorid gibt sie einen beizenfärbenden Rhodaminfarbstoff und beim Erhitzen mit α-Naphtochinon einen beizenfärbenden α-Naphtochinonfarbstoff. Erhitzt man salzsaure Amidosalicylsäure (75 g) (2 Mol.) mit Fluoresceïnchlorid (75 g) (1 Mol.) eine Stunde lang auf 245° und eine weitere Stunde auf 280°, so erhält man neben p-Amidophenol ein Gemisch eines beizenfärbenden Rhodaminfarbstoffs mit dem durch Abspaltung von Kohlensäure aus ihm resultierenden Farbstoffe. Zur Trennung beider wird das Gemisch einige Stunden mit einer wässerigen Lösung von 50 g Natriumbicarbonat im Autoklaven auf 150° erhitzt, die dabei in Gestalt ihres Natriumsalzes in Lösung gehende Farbstoffsäure abfiltriert und aus der Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Die so gewonnene *Farbstoffsäure* hat die Formel $C_{34}H_{22}N_2O_9$, stellt ein blauviolettes Pulver dar und ist in kaltem Wasser nicht, in heißem Wasser sehr wenig, in Äther, Benzol, Aceton und Essigäther nicht, in Alkohol und Eisessig leicht löslich, kristallisiert aus diesen Lösungen aber nicht. Ihre Lösungen in Alkalicarbonat, Ammoniak und Alkalilauge sind rot- bis blauviolett und zeigen grüne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist braunrot. Die Farbstoffsäure färbt Wolle im sauren Bade violett, eisengebeizte Wolle rotviolett, mit Tonerde und mit Chromoxyd gebeizte Wolle blauviolett. Die

durch Eintragen von 3,16 g α-Naphtochinon (2 Mol.) in eine heiße Lösung von 1,89 g salzsaurer Amidosalicylsäure (1 Mol.) in Alkohol von 95 Proz. gewonnene *α-Naphtochinonamidosalicylsäure*, $C_{17}H_{11}NO_5$, kristallisiert aus Eisessig in gelbroten, atlasglänzenden, bei 265° erweichenden und bei 278° unter Kohlensäureentwickelung schmelzenden, in Wasser und Äther nicht, in Alkohol und Essigäther schwer, in heißem Eisessig leicht löslichen Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit fuchsinroter, in Ammoniak und Natriumcarbonat mit bordeauxroter, in Natronlauge mit blauer Farbe und färbt chromgebeizte Wolle rotviolett. *Wt.*

Alex. Mc. Kenzie. Ein Beitrag zur Chemie der Mandelsäuren [1]). — Verfasser versuchte die inaktive *Mandelsäure* durch Alkaloide in ihre optisch aktiven Komponenten zu spalten, und wurden zu dem Ende Versuche mit Cinchonin, Cinchonidin, Brucin und Morphin u. s. w. angestellt, aus welchen sich aber ergab, daß die Verschiedenheit der Löslichkeit der Alkaloidsalze der d- und l-Mandelsäure doch nicht so groß ist, um darauf ein ausreichendes Verfahren zu gründen. Während die Trennung der beiden optisch aktiven Mandelsäuren mit Cinchonidin nicht gelingt, wurde mittels Chinidins reine *l-Mandelsäure* erhalten. Mit Hilfe von Cinchonin wurden die beiden optisch aktiven aus der inaktiven Mandelsäure gewonnen und von denselben folgende Salze dargestellt: 1. Salze der d-Mandelsäure: Das *Cinchoninsalz* bildet rosettenförmig gruppierte, bei 79 bis 80° schmelzende Prismen. L. [2]) = 1,29. Das *Cinchonidinsalz* kristallisiert in rosettenförmig angeordneten, unter Zersetzung bei 185 bis 186° schmelzenden Nadeln. L. = 0,89. Das *Brucinsalz* erscheint in Rosetten, an den Enden zugespitzter, bei 135 bis 136° schmelzender Prismen. L. = 9,43. Das *Strychninsalz* stellt weiche, federartige, bei 115 bis 116° schmelzende Kristalle dar. L. = 2,41. Das *Chinidinsalz* kristallisiert in langen, seideglänzenden, bei 110° schmelzenden Nadeln. L. = 1,15. Das *Chininsalz* erscheint in Nadeln, welche bei 180° sich zu zersetzen anfangen. L. = 1,8. 2. Salze der l-Mandelsäure: Das *Cinchoninsalz* ähnelt in seinem Aussehen dem Salze der d-Säure und schmilzt unter Zersetzung bei 165°. L. = 2,47. Das *Cinchonidinsalz* bildet lange, prismatische, unter Zersetzung bei 189 bis 190° schmelzende Nadeln. L. = 1,22. Das *Brucinsalz* kristallisiert in zarten, seideglänzenden, bei 97 bis 98° schmelzenden Nadeln. L. = 10,48. Das *Strychninsalz* bildet harte, bei 184 bis 185°

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 964—972. — [2]) L. bedeutet die Löslichkeit des Salzes in 100 Tln. Wasser bei 18 bis 20°.

schmelzende Würfel. L. = 5,40. Das *Chinidinsalz* erscheint in rhombischen, bei 100 bis 101° schmelzenden Prismen. L. = 0,49. Das *Chininsalz* stellt Nadeln dar, welche bei 202° sich zu zersetzen anfangen. L. = 0,46. Die Reindarstellung der l-Mandelsäure gelingt auch sehr gut durch Kristallisation des Chinin- bezw. Morphinsalzes aus Alkohol. Im weiteren versuchte Verfasser, jedoch ohne Erfolg, die Trennung der beiden optisch aktiven Säuren durch Kristallisation ihrer enantiomorphen Formen zu erreichen und stellte zu dem Ende folgende Salze dar. 1. Inaktive Salze: Das *Calciumsalz* bildet wasserfreie Tafeln. L. = 1,7 bei 24°. Das *Strontiumsalz* ist wasserfrei. L. = 4,3 bei 15°. Das *Baryumsalz* kristallisiert in großen, $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltenden, rosettenförmig angeordneten Tafeln und Prismen. L. = 8,3 bei 19°. Das *Magnesiumsalz* erscheint in wasserfreien Nadeln. L. = 1,8 bei 16°. Das *Zinksalz* bildet hexagonale, wasserfreie Tafeln. L. = 0,29 bei 19°. Das *Cadmiumsalz* ist wasserfrei. L. = 0,1 bei 16°. 2. Aktive Salze: Das *Calciumsalz* kristallisiert in länglichen, perlmutterglänzenden, wasserfreien Tafeln. L. = 2,1 bei 24°. Das *Strontiumsalz* ist wasserfrei. L. = 8,8 bei 15°. Das *Baryumsalz* bildet $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltende, rhombische Prismen. L. = 6,9 bei 19°. Das *Magnesiumsalz* ist wasserfrei. L. = 4,5 bei 16°. Das *Zinksalz* stellt wasserfreie Nadeln dar. L. = 0,26 bei 19°. Das *Cadmiumsalz* ist wasserfrei. L. = 0,2 bei 16°. *Wt.*

Alex. Mc. Kenzie. Aktive und inaktive Phenylalkyloxyessigsäuren[1]). — Da der Ersatz des alkoholischen Wasserstoffs in aktiver Äpfelsäure, Milchsäure und Weinsäure durch Alkylgruppen eine starke Zunahme der optischen Aktivität zur Folge hat, untersuchte Verfasser, ob der gleiche Ersatz bei der noch stärker aktiven Mandelsäure dieselbe Wirkung hat. Verfasser stellte zuerst fest, daß bei der Einwirkung von Silberoxyd und Isopropyljodid auf inaktiven Mandelsäure-Methyläther und Verseifen des so erhaltenen Produktes Phenylisopropyloxyessigsäure entsteht. In gleicher Weise erhält man bei der Einwirkung von Silberoxyd und Jodäthyl auf inaktiven Mandelsäure-Äthyläther und Verseifen des entstehenden Produktes *Phenyläthoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, deren *Zinksalz*, $C_{20}H_{22}O_6Zn \cdot 3\,H_2O$, 3 Mol. Kristallwasser enthält und deren *Baryumsalz*, $C_{20}H_{22}O_6Ba \cdot 3\,H_2O$, in langen, rosettenförmig gruppierten Nadeln kristallisiert. Sie bildet sich aber auch schon beim Behandeln der inaktiven Mandelsäure mit Silberoxyd und

[1]) Chem. Soc. J. 75, 753—770.

Jodäthyl, weshalb die Alkyloxyessigsäuren in der Folge auf diesem Wege dargestellt wurden. Die in gleicher Weise durch Behandeln von l-Mandelsäure mit Silberoxyd und Jodäthyl gewonnene *l-Phenyläthoxyessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3$, stellt ein dickes Öl dar, sie wurde, ebenso wie ihr Natrium- und Baryumsalz, auf ihr optisches Verhalten geprüft. Der durch Behandeln des Silbersalzes der l-Phenyläthoxyessigsäure mit Jodäthyl dargestellte *l-Phenyläthoxyessigsäure-Äthyläther* bildet ein unter 25 bis 30 mm Druck bei 153° und unter 17 bis 20 mm Druck bei 146 bis 147° siedendes Öl. Die optische Untersuchung desselben ergab, daß er zum Teil racemisiert war. Die beim Behandeln inaktiver Mandelsäure mit Jodmethyl und Silberoxyd entstehende inaktive *Phenylmethoxyessigsäure* ist in Wasser leichter löslich, wie die korrespondierende Äthoxysäure, sie kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Tafeln und schmilzt bei 69°. Die ebenso aus l-Mandelsäure, Jodmethyl und Silberoxyd gewonnene *l-Phenylmethoxyessigsäure*, $C_9H_{10}O_3$, kristallisiert aus Petroläther in schönen, langen, bei 63 bis 64° schmelzenden Nadeln. Das *Natriumsalz*, $C_9H_9O_3Na . 2H_2O$, enthält 2 Mol. Kristallwasser. Das *Silbersalz*, $C_9H_9O_3Ag$, ist in kaltem Wasser schwer löslich. Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{18}O_6Ca$, kristallisiert in glasartigen, in Wasser schwer löslichen, wasserfreien Prismen. Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{18}O_6Ba . H_2O$, bildet hexagonale Prismen. Das *Strontiumsalz*, $C_{18}H_{18}O_6Sr$, erscheint ebenfalls in Prismen. Das *Zinksalz*, $C_{18}H_{18}O_6Zn . 2H_2O$, kristallisiert in oktagonalen, in kaltem Wasser leicht löslichen Tafeln. Das *Magnesiumsalz* ist, ebenso wie das *Kaliumsalz*, in kaltem Wasser leicht löslich. Die Säure wurde mit ihren Salzen auf ihr optisches Verhalten untersucht. Die bei der Einwirkung von Silberoxyd und Propyljodid auf l-Mandelsäure sich bildende *l-Phenylpropyloxyessigsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, erwies sich von allen hier beschriebenen Alkyloxyessigsäuren als die in Wasser am schwersten lösliche. Ihre Lösung in Aceton, sowie die wässerigen Lösungen ihres Kalium- und Baryumsalzes erwiesen sich als optisch inaktiv. Die bei der Einwirkung von Silberoxyd und Isopropyljodid auf l-Mandelsäure entstehende *l-Phenylisopropyloxyessigsäure* bildet charakteristische Prismen und schmilzt bei 53 bis 57°. Auch sie wurde mit ihrem Natrium- und Kaliumsalz auf ihr optisches Verhalten geprüft. Es zeigte sich hierbei im allgemeinen, daß der Ersatz des alkoholischen Wasserstoffs in der l-Mandelsäure durch eine Alkylgruppe auf ihre optische Aktivität nicht die gleiche Wirkung ausübt, wie der gleiche Ersatz in aliphatischen Oxyessigsäuren. Nur bei der l-Phenylmethoxyessigsäure wurde das spezifische

Drehungsvermögen höher gefunden als bei der l-Mandelsäure. Das spezifische Drehungsvermögen der l-Phenyläthoxyessigsäure und der l-Phenylisopropyloxyessigsäure war dagegen erheblich niedriger als das der l-Mandelsäure. Bei der Untersuchung der Säuren und ihrer Salze ergab es sich, daß das spezifische Drehungsvermögen mit zunehmendem Molekulargewicht der Alkylgruppe abnimmt. Bezüglich der weiteren stereochemischen Betrachtungen, welche Verfasser an die Resultate seiner Untersuchung geknüpft hat, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. *Wt.*

E. Rimbach. Über Spaltung und Eigenschaften der Mandelsäure[1]). — Nach den Untersuchungen des Verfassers verfährt man zur Spaltung der inaktiven *Mandelsäure* in ihre optisch aktiven Komponenten nach dem Verfahren von Lewkowitsch[2]) am besten folgendermaßen: Man übergießt 60 g Mandelsäure und 120 g kristallisiertes Cinchonin mit 3 Liter Wasser, erhitzt das Gemisch unter häufigem Umschütteln eine Stunde auf dem Wasserbade, läßt langsam erkalten und über Nacht stehen, filtriert am anderen Tage die klare Flüssigkeit von etwas harzig-öligem Rückstande ab, trägt in diese klare Flüssigkeit einige Kriställchen von d-mandelsaurem Cinchonin ein und läßt sie einige Tage an einem kühlen Orte bei 6 bis 8° stehen. Hat man kein Impfmaterial zur Verfügung, so versetzt man einen Teil der Flüssigkeit mit einer nicht zu großen Menge konzentrierter Chlornatriumlösung, worauf eine reichliche Kristallabscheidung von salzsaurem Cinchonin erfolgt. Trägt man nun diese Kristalle in die Hauptlösung ein, so scheidet sich aus dieser jetzt *d-mandelsaures Cinchonin* in reichlicher Menge ab. Zur Erzielung völliger Reinheit muß das Salz mindestens zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Die Gewinnung der *d-Mandelsäure* aus demselben erfolgt dann durch Zersetzen mit Ammoniak und Ausschütteln der Säure mit Äther. Die so gewonnene *d-Mandelsäure* stimmt in ihren Eigenschaften und Schmelzp. 133,8° (korr.) vollständig mit den Angaben von Lewkowitsch (l. c.) überein. Nach Untersuchungen von H. Traube gehören die Kristalle dem monoklin-hemimorphen Systeme an. Die Drehung der d-Mandelsäure in wässeriger Lösung erwies sich bis zum Prozentgehalt $p = 3$ der von Lewkowitsch (l. c.) für l-Mandelsäure aufgestellten, für $p = 3$—9, $q = 91$—87 gültigen Interpolationsformel $\alpha_D^{20^0} = +212{,}52 - 0{,}5777\,q$ entsprechend, bei geringeren Konzentrationen stellte sich jedoch ein mit der Verdünnung fortschreitender, ziemlich starker Abfall der Drehungs-

[1]) Ber. 32, 2385—2391. — [2]) Ber. 16, 1773; JB. f. 1883, S. 1152 ff.

kurve ein, so daß z. B. bei $p = 0{,}058$ die spezifische Drehung $\alpha_{D}^{20^0} =$ bis auf 143,7° hinabging. Im weiteren schloß Verfasser aus der Herabsetzung des Schmelzpunktes der inaktiven Mandelsäure durch Zusatz von d-Säure, ferner aus der Erhöhung der Löslichkeit der inaktiven Säure im Gemisch mit aktiver und endlich aus der optischen Aktivität der Lösung des Gemisches, daß die *inaktive synthetische Mandelsäure* bei mittlerer Temperatur eine wirkliche racemische Verbindung und nicht ein Konglomerat von d- und l-Säure darstellt. Das aus der Mutterlauge des r-mandelsauren Cinchonins gewonnene *l-mandelsaure Cinchonin* kristallisiert im Gegensatz zu dem d-Salze, von welchem meßbare Kristalle nicht erhalten werden konnten, nach Messungen von C. Täuber rhombisch hemiëdrisch. Schließlich bestimmte der Verfasser noch die Löslichkeit der d- und l-mandelsauren Cinchoninsalze für mehrere Temperaturen. *Wt.*

W. Marckwald und Alex Mc. Kenzie. Über eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Bestandteile [1]). — Dieselbe beruht einmal auf der Esterbildung, und liegt ihr die Überlegung zugrunde, daß die Esterbildungsgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt optisch aktiver Säuren gegenüber einem und demselben optisch aktiven Alkohole nicht die gleiche sein würde. In der Tat zeigte es sich, als äquimolekulare Mengen von racemischer Mandelsäure und l-Menthol eine Stunde lang auf 155° erhitzt wurden, daß die aus dem Reaktionsprodukte isolierte unveresterte Säure linksdrehend war. Daraus ergab es sich, daß die l-Mandelsäure sich mit dem l-Menthol langsamer verestert, als die r-Mandelsäure. Die Methode beruht ferner auch auf der Esterverseifung, indem es sich ergab, daß bei der Verseifung des bei einstündigem Erhitzen racemischer Mandelsäure mit l-Menthol entstehenden Estergemisches in zwei Fraktionen mit Alkali das erste Verseifungsprodukt rechtsdrehend, das zweite aber linksdrehend war. *Wt.*

Emil Fischer. Über die Spaltung racemischer Verbindungen in die aktiven Komponenten [2]). — Marckwald und Mc. Kenzie beobachteten kürzlich [3]), daß die d-Mandelsäure mit dem linksdrehenden Menthol etwas rascher zum Ester zusammentritt, als ihr optischer Antipode, daß die racemische Mandelsäure auf Grund dieser Reaktion also in ihre aktiven Komponenten gespalten werden kann. Verfasser bestreitet nun, daß mit dieser Beob-

[1]) Ber. 32, 2130—2136. — [2]) Ber. 32, 3617—3619. — [3]) Vergl. das vorangehende Referat; vergl. auch Walden, Ber. 32, 2703.

achtung „eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen“ gefunden sei. Er erinnert an seine Untersuchungen über das Verhalten optisch entgegengesetzter künstlicher Glucoside gegen Enzyme[1]). Da nun die Enzyme auch nichts anderes sind, als, wenn auch kompliziert zusammengesetzte, chemische Agenzien, so sei die Spaltung mit Enzymen im Prinzip die gleiche Methode, wie die von Marckwald und Mc. Kenzie gewählte. Die Beobachtungen dieser Forscher fallen ganz in den Rahmen der Ideen, welche Verfasser bei dem Studium der Enzymwirkung verfolgte[2]). *O. H.*

Fritz Bethmann. Über o-Xylalphtalid[3]). — Im Hinblick auf die Arbeiten von E. Heilmann[4]) und A. Ruhemann[5]) über m- und p-Xylalphtalid hat Verfasser das *o-Xylalphtalid* dargestellt und näher untersucht. Die zu seiner Darstellung nötige o-Tolylessigsäure, $(CH_3)C_6H_4CH_2COOH$[6]), wurde aus o-Xylol durch Bromierung im Sonnenlicht, Umsetzung mit Cyankalium und Verseifung ohne Isolierung des Amids mit Salzsäure im geschlossenen Rohre bei 100° erhalten. Das durch zehnstündiges Erhitzen gleicher Gewichtsteile o-Tolylessigsäure und Phtalsäureanhydrid mit $^1/_{100}$ des Gesamtgewichtes Natriumacetat auf 240 bis 250° dargestellte *o-Xylalphtalid*, $C_6H_4(-C{=}CH{-}C_6H_4{-}CH_3, -CO{-}O)$, kristallisiert aus absolutem Alkohol in gelben, bei 136,5° schmelzenden, in Wasser nicht, in Ligroin weniger, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig besser, in Benzol, Chloroform und Essigester leicht löslichen Schuppen. Beim Erhitzen mit Kalilauge geht es unter Wasseraufnahme in *α-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäure*, $COOH{-}C_6H_4{-}CO{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3$, über, welche aus siedendem Wasser kristallisiert, feine, weiße, bei 131° schmelzende, in den üblichen Solvenzien leicht lösliche Nadeln bildet. Das *Kupfersalz*, $(C_{16}H_{13}O_3)_2Cu$, ist ein hellblauer Niederschlag, der bei 160° zusammensintert und bei 179° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit schmilzt. Beim zweistündigen Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° verwandelt sich das o-Xylalphtalid in das aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 155° schmelzenden, in Wasser nicht, in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin schwer

[1]) JB. f. 1894, S. 2330, 2332; f. 1895, S. 1292. — [2]) Vergl. auch JB. f. 1898, S. 818 [Zeitschr. physiol. Chem. 26, 60]. — [3]) Ber. 32, 1104—1113. — [4]) Ber. 23, 3159; JB. f. 1890, S. 1832 ff. — [5]) Ber. 24, 3964; JB. f. 1891, S. 1938 ff. — [6]) J. Schramm, Ber. 18, 1278; JB. f. 1885, S. 727 ff.

löslichen Nadeln kristallisierende *α-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäureamid*, NH_2–CO–C_6H_4–CO–CH_2–C_6H_4–CH_3, welches durch zehn Minuten langes Kochen mit 10 Tln. Eisessig und darauf folgendes Ausfällen mit Wasser in *o-Xylalphtalamidin*, C_6H_4 (–C=CH–C_6H_4–CH_3, CO–NH), übergeführt wird. Dasselbe erscheint in gelben, bei 196 bis 197° schmelzenden, in Wasser nicht, in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer, in warmem Benzol, Eisessig, Essigäther und kaltem Chloroform sehr leicht löslichen Nädelchen und läßt sich auch direkt aus dem o-Xylalphtalid durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak erhalten. Das aus der α-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäure (1 g) durch Lösen in 24 ccm $^1/_6$-Normalnatronlauge, zehn Minuten langes Kochen mit 4 ccm Normalhydroxylaminlösung und Versetzen mit 4 ccm Normalsalzsäure entstehende *Oximidolacton der α-o-Xylylphenylketoxim-o-carbonsäure*, C_6H_4[–C–CH_2–C_6H_4–CH_3, –CO–O–N], kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, prismatischen, bei 138,5° schmelzenden, in Wasser und Ammoniak nicht, in Äther und Ligroin schwer, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol leicht, in Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslichen Blättchen. Mit Phenylhydrazin vereinigt sich die α-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäure zu dem aus siedendem Alkohol in mikrokristallinischen, bei 177° schmelzenden Nädelchen anschießenden *2, 4-α-o-Xylylphenylphtalazon*, C_6H_4[–C(C_8H_9)=N, –CO–N(C_6H_5)]. Durch 2$^1/_2$ proz. Natriumamalgam endlich wird die α-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäure zu der wenig beständigen *α-o-Methyltoluylenhydrat-o-carbonsäure*, COOH–C_6H_4–CH(OH)–CH_2–C_7H_7, reduziert, welche beim Umkristallisieren aus Alkohol in das entsprechende Lacton, das *α-Xylylphtalid*, C_6H_4[–CH–CH_2–C_6H_4–CH_3, –CO–O], übergeht. Dasselbe bildet wasserhelle, bei 87° schmelzende und in den üblichen Solvenzien, mit Ausnahme von Wasser und Ligroin, leicht lösliche Prismen, die nach Messungen von C. Täuber dem monosymmetrischen Kristallsysteme angehören. Außer diesem Lacton erhält man aus der unbeständigen Oxysäure noch eine ungesättigte Säure, nämlich die *o-Methylstilben-o-carbonsäure*, COOH–C_6H_4–CH=CH–C_6H_4–CH_3, welche aus Alkohol in schneeweißen, zu Büscheln und Sternchen vereinigten, bei 169° schmelzenden, in Wasser und Ligroin schwer, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Benzol und Eisessig leichter, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Essigäther

ziemlich leicht, in Ammoniak leicht löslichen Nadeln kristallisiert. Das *Kupfersalz*, $(C_{16}H_{13}O_2)_2Cu$, fällt aus ätherischer Lösung in saftgrünen, in Wasser und Alkohol unlöslichen, bei etwa 150° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung schmelzenden Säulen aus. Durch $2^1/_2$ proz. Natriumamalgam wird die o-Methylstilben-o-carbonsäure zu dem lange Nadeln darstellenden Natriumsalz der *o-Methyldibenzyl-o-carbonsäure*, $COOH-C_6H_4-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_3$, reduziert. Die freie Säure kristallisiert aus etwa 60 proz. Alkohol in Blättchen und Prismen, die bei 120° erweichen, bei 123° schmelzen und sich in Wasser und Ligroin wenig, in den anderen Solvenzien leicht lösen. Beim Behandeln mit Brom in Eisessiglösung geht die o-Methylstilben-o-carbonsäure in *1-Brom-3-o-tolyl-dihydroisocumarin*, $C_{16}H_{13}O_2Br$, über, welches aus heißer, absolutalkoholischer Lösung in weißen, durchsichtigen, bei 101 bis 102° schmelzenden, in Wasser nicht, in Ligroin und Äther schwer, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen Nadeln ausfällt und durch Abspaltung von Bromwasserstoff in *o-Tolylisocumarin*, $C_6H_4[-CH=C-C_6H_4-CH_3, -CO-O]$, übergeführt wird. Dasselbe bildet schöne, gelbe, bei 102,5° schmelzende, in Wasser nicht, in Ligroin schwer, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther, Eisessig und Essigäther, sowie in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht lösliche, rhombische Kristalle und ist mit dem bei 136,5° schmelzenden o-Xylalphtalid isomer. Durch Erwärmen mit Kali wird das o-Tolylisocumarin in die aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 139° schmelzenden, in den üblichen Solvenzien leicht, in Ligroin schwerer, in Wasser nicht löslichen Nadeln ausfallende *β-o-Methyldesoxybenzoin-o-carbonsäure*, $COOH-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_4-CH_3$, übergeführt, welche sich beim Schmelzen wieder in das 3-o-Tolylisocumarin zurückverwandelt und bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung in die *β-o-Methyltoluylenhydrat-o-carbonsäure*, $COOH-C_6H_4-CH_2(OH)-CH(OH)-C_6H_4 CH_3$, übergeht. Dieselbe stellt feine, weiße, bei 137° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzende, in den gewöhnlichen Solvenzien leicht, in Ligroin schwerer lösliche Nadeln dar. Während ihr Kaliumsalz beim Erhitzen unter Wasserabspaltung die bei 169° schmelzende o-Methylstilben-o-carbonsäure gibt, liefert sie selbst beim Erhitzen *3-o-Tolyldihydroisocumarin*, $C_6H_4[-CH_2-CH-C_6H_4-CH_3, -CO-O]$, welches aus Alkohol in schneeweißen, bei 117°

schmelzenden, in Wasser und Ligroin schwer, in Alkohol u. s. w. leicht löslichen Nadeln kristallisiert. Durch zwölfstündiges Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (100 ccm) im geschlossenen Rohre auf 100° wird das o-Tolylisocumarin (10 g) in das farblose, mikroskopische, bei 179° schmelzende, in Wasser nicht, in Ligroin schwer, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Äther und kaltem Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff leichter lösliche Täfelchen darstellende *3-o-Tolylisocarbostyril*, $C_6H_4[-CH{=}C{-}C_6H_4{-}CH_3, -CO{-}NH]$, umgewandelt. Beim Erwärmen endlich von o-Tolylisocumarin (4 g) mit Phosphoroxychlorid (8 ccm) erhält man *1-Chlor-3-o-tolylisochinolin*, $C_6H_4[-CH{=}C{-}C_6H_4{-}CH_3, -CCl{=}N]$, welches wasserhelle, dem monosymmetrischen Kristallsystem angehörende, bei 67° schmelzende, in Wasser nicht, in warmem Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, kaltem Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff leichter lösliche Kristalle bildet und durch dreistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und rotem Phosphor zu *3-o-Tolylisochinolin*, $C_6H_4[-CH{=}C{-}C_6H_4{-}CH_3, -CH{=}N]$, reduziert wird, das aus eiskaltem Ligroin in weißen, körnigen, bei 78 bis 79° schmelzenden, in den üblichen Solvenzien leicht löslichen Kristallen erhalten wird. Das *Chlorhydrat* desselben bildet feine, bei 218° erweichende und bei 221° schmelzende Nädelchen, das *Bromhydrat* warzenförmig angeordnete, gegen 200° erweichende und bei 235° schmelzende Nädelchen, das *Jodhydrat* goldgelbe, gegen 190° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, das *Pikrat* bei etwa 150° schmelzende Stäbchen, das *Sulfat* bei 200° erweichende und gegen 212° schmelzende Nadelbüschel und das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{14}N)_2PtCl_6 . 2H_2O$, mikroskopische, goldorangegelbe, bei 200° unter Aufschäumen schmelzende Täfelchen. *Wt.*

Hugo Ludwig Fulda. Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von o-Aldehydosäuren mit Ketonen [1]). — Verfasser hat die von Goldschmiedt [2]) früher dargestellten Kondensationsprodukte, nämlich das *Phtaliddimethylketon*, $C_{11}H_{10}O_3$, das *Mekonindimethylketon*, $C_{13}H_{14}O_5$, das *Phtalidmethylphenylketon*, $C_{16}H_{12}O_3$, und das *Mekoninmethylphenylketon*, $C_{18}H_{16}O_5$, einer näheren Untersuchung unterzogen. Die Alkalisalze dieser Ketone wurden durch Kochen in absolut alkoholischer Lösung mit trockener Pottasche

[1]) Monatsh. Chem. 20, 698—716; Wien. Akad. Ber. 108, IIb, 448—466. — [2]) Monatsh. Chem. 12, 474; JB. f. 1891, S. 1896 f.

im Überschuß am Rückflußkühler, Abfiltrieren und Eindunsten des alkoholischen Filtrates dargestellt. Die *Kaliumsalze* bilden mehr oder weniger stark gelb gefärbte, mikro- bezw. makrokristallinische Substanzen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Das *Kaliumsalz* des *Mekonindimethylketons* ist am intensivsten gefärbt, während auffallenderweise das *Kaliumsalz des Phtalidmethylphenylketons* schöne, lange, seideglänzende, verfilzte Nadeln bildet, die nahezu farblos sind. Durch vierstündiges Erhitzen der Kaliumsalze mit Methylalkohol und Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 110° wurden die Methylester gewonnen und der so erhaltene *Methyläther des Phtaliddimethylketons*, $C_{12}H_{12}O_3$, bildet ein gelb gefärbtes, nicht erstarrendes Öl, und der *Methyläther des Phtalidmethylphenylketons*, $C_{17}H_{12}O_3$, ebenfalls ein nicht erstarrendes, schwach gelb gefärbtes Öl, während der *Methyläther des Mekonindimethylketons*, $C_{14}H_{16}O_5$, in gelben, bei 72 bis 73° schmelzenden Nadeln und der *Methyläther des Mekoninmethylphenylketons*, $C_{19}H_{18}O_5$, in schön grünlichgelb gefärbten, bei 97 bis 98° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das Verhalten dieser Ketone bei der Titration mit $^1/_{10}$-Normalalkalilauge, der Kaliumsalze bei der Titration mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure und der Ester gegen Brom in Chloroformlösung und beim Behandeln mit der Hüblschen Lösung ließ bezüglich ihrer Konstitution den Schluß ziehen, daß sich bei der Kondensation der o-Aldehydosäuren mit Ketonen unter dem Einfluß von Alkalien zunächst die Salze von ungesättigten Säuren bilden, welche, sobald sie in Freiheit gesetzt werden, mehr oder weniger schnell, je nach ihrer Natur und den Versuchsbedingungen, in die Lactone übergehen. Diese Lactone unterscheiden sich jedoch wesentlich von den gewöhnlichen Lactonen, indem sie sich so verhalten, wie es für die von Hantzsch[1]) als *„Pseudosäuren“* bezeichneten Verbindungen charakteristisch ist. Bezüglich der von Hamburger[2]) dargestellten Derivate des Phtaliddimethylketons und des Phtalidmethylphenylketons ergab die Untersuchung, daß von den beiden als stereoisomer angesehenen *Oximen des Phtaliddimethylketons* das bei 127° schmelzende *Oxim* sich wie eine wahre Säure verhält, sich in Natriumbicarbonatlösung viel leichter löst als in Wasser und in wässeriger oder alkoholischer Lösung stark sauer reagiert, woraus wohl mit Sicherheit hervorgeht, daß es eine Carboxylgruppe enthält. Das durch Umlagerung des bei 127° schmelzenden Oxims entstehende zweite *Oxim des Phtaliddimethylketons*, welches bei 59°

---

[1]) Ber. 32, 575. — [2]) Monatsh. Chem. 19, 427; JB. f. 1898, S. 1957.

schmilzt, ist dagegen ein Lacton und enthält kein Carboxyl; es ist unlöslich in Natriumbicarbonatlösung und reagiert in Lösung nicht sauer. Der mit dem *Phtalidmethylphenylketoxim* ausgeführte Titrationsversuch bewies auch die Säurenatur dieser Verbindung und auch das *Hydrazon des Phtalidmethylphenylketons, das 1,3-Diphenyl-5-o-carboxylphenylpyrazolin* zeigte bei der Titration seine Säurenatur, reagierte gegen Lackmus sauer und war in Natriumbicarbonatlösung löslich. *Wt.*

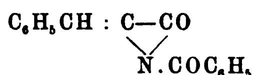
E. Erlenmeyer jun. u. A. Moebes. Stereoisomere Phenylbrommilchsäuren[1]). — Die schon früher[2]) erwähnte Überführung der aus dem Zimtsäuredibromid beim Erhitzen mit Wasser entstehenden Phenyl-α-brommilchsäure mit Hilfe von Cinchonin in zwei optisch aktive Komponenten gelingt in der Weise, daß man 10,4 g Phenylbrommilchsäure in 25 ccm absolutem Alkohol löst, die Lösung mit 11,6 g fein gepulvertem Cinchonin versetzt und die Gefäßwandungen noch mit 5 ccm Alkohol abspült. Nach etwa zwei Stunden ist der Gefäßinhalt zu einem Kristallbrei erstarrt, und die Kristalle werden von der sehr kleberigen Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen. Dieselben stellen das *Cinchoninsalz der d-Phenylbrommilchsäure*, $C_9H_9O_3Br + C_{19}H_{22}N_2O$, dar, welches feine, weiße, bei 159 bis 160° sich zersetzende Nädelchen bildet. Zur Abscheidung der Säure aus diesem Cinchoninsalz wird dasselbe mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure mit Äther extrahiert. Die so gewonnene *d-Phenylbrommilchsäure* schmilzt, im Gegensatz zu der inaktiven, bei 125° schmelzenden Säure, bei 119 bis 120° und zeigt das spezifische Drehungsvermögen $\alpha_D = + 21{,}46°$. Zur Gewinnung der l-Phenylbrommilchsäure wird die stark kleberige Mutterlauge von dem Cinchoninsalze der d-Phenylbrommilchsäure im Vakuum destilliert, aus dem auf keine Weise kristallinisch erstarrenden, sondern schließlich nur zu einer hornartigen Masse eintrocknenden Cinchoninsalze die Säure wie bei der Rechtssäure abgeschieden, und die so gewonnene *l-Phenylbrommilchsäure* aus Chloroform in etwas gelblich gefärbten, bei 118 bis 119° schmelzenden Kristallaggregaten erhalten. Ihr spezifisches Drehungsvermögen betrug $\alpha_D = -15{,}55°$, woraus hervorgeht, daß der Linkssäure noch etwas von der Rechtssäure beigemengt ist. Im Hinblick auf die Annahme von C. Liebermann[3]), daß der gewöhnlichen Zimtsäure die der Maleïnsäure entsprechende

---

[1]) Ber. 32, 2375—2377. — [2]) Ber. 24, 2830; JB. f. 1891, S. 1924. — [3]) Ber. 27, 2041; JB. f. 1894, S. 1502 ff.

Konfiguration zukomme, hält Verfasser es auch für wahrscheinlich, daß auch die inaktive Phenylbrommilchsäure sich von der maleïnoiden Zimtsäure ableitet. Die von dem Verfasser neben der inaktiven Phenylbrommilchsäure beobachtete ölige Modifikation wurde nach längerem Stehen auch in kristallisierter Form erhalten. Die aus Chloroform gewonnenen Kristalle unterscheiden sich in Schmelzpunkt und Form von der bekannten Phenylbrommilchsäure, und liegt hier daher wohl zweifellos die *zweite inaktive Modifikation der Phenylbrommilchsäure* vor. *Wt.*

Emil Erlenmeyer jun. Zur Kenntnis der α-Amidosäuren [1]). — Nach Verfasser ist die zwischen Benzaldehyd und Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium verlaufende Reaktion eine normal verlaufende Perkinsche Reaktion. In erster Phase entsteht Benzoylamidozimtsäure, $C_6H_5CH:C(NH.COC_6H_5).COOH$, die durch Essigsäureanhydrid in der Wärme unter Wasserverlust in das Lactimid übergeht:



Erhitzt man Benzoylamidozimtsäure mit überschüssigem Alkali auf freiem Feuer bis zur beginnenden Ammoniakentwickelung, so erhält man Phenylbrenztraubensäure und Benzamid als Spaltungsprodukte. Diese Reaktion ist auch auf andere Aldehyde oder aldehydähnlich wirkende Substanzen anwendbar und sind zur Kondensation auch diejenigen Glycocollabkömmlinge geeignet, die sich von diesem durch Vertretung eines Wasserstoffatoms des Amids durch ein Säureradikal ableiten. Es werden dann vom Verfasser die Bedingungen erörtert, unter denen die Lactimidbildung bei α-Amidocarbonsäuren erfolgt und die Aufspaltung der Lactimide besprochen. Hieran schließt sich eine Besprechung der Zersetzungserscheinungen, welche α-Amidosäuren durch Mineralsäuren oder Alkalien erfahren. Ein weiterer Teil der Arbeit behandelt das Verhalten des Glycocolls gegen Benzaldehyd in alkalischer Lösung. Der experimentelle Teil dieser Untersuchung ist bereits an anderer Stelle [2]) mitgeteilt und hatte zu der Erkenntnis geführt, daß außer der an der erwähnten Stelle beschriebenen *Phenyl-α-amidomilchsäure*, $C_6H_5.CH.OH.CH.NH_2.COOH$, noch eine zweite stereoisomere Modifikation existieren müsse. Diese zweite Modifikation hat nun Verfasser neuerdings in untergeordneter Menge bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Glycocoll erhalten. Die früher beschriebene Amidosäure zersetzt

---

[1]) Ann. Chem. 307, 70—113. — [2]) Daselbst 284, 34; JB. f. 1895, S. 1814.

sich in ganz reiner Form bei 196°, die neue zeigt den Zersetzungspunkt 187 bis 188°, enthält 1 Mol. H_2O, (C_6H_5.CH.OH.CHNH_2 :COOH + H_2O). Das Kupfersalz der neuen Säure, (C_6H_5.CH .OH.CHNH_2COO$)_2$Cu, bildet hellblaue, kleine Blättchen. Bei der oben erwähnten Umsetzung entsteht auch ein alkohollösliches Reaktionsprodukt von der Formel $C_{21}H_{19}NO$ = C_6H_5.CH.OH CH(C_6H_5)N = CH.C_6H_5. Diese Konstitutionsformel erklärt sich aus den Spaltungsprodukten. Beim Erwärmen mit HCl entstand neben Benzaldehyd die *Base* $C_{14}H_{15}NO$ = C_6H_5.CH.OH.CHNH_2 .C_6H_5. Sie würde also als *Isodiphenyloxäthylamin* zu bezeichnen sein, gibt mit NOOH das Isohydrobenzoin, während sie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sich in Benzaldehyd und Benzylamin zersetzt. Es wird dann von dem Körper $C_{21}H_{19}NO$ der Reaktionsverlauf erklärt. Zu diesem Zwecke wird die intermediäre Bildung des Benzylamins angenommen. Die zuerst entstehende Benzylaminglyoxylsäure verwandelt sich in Benzylaminoxalsäure, die dann weiter mit Benzaldehyd in Kondensation tritt. Nachdem Verfasser die intermediäre Bildung von Benzylamin nachgewiesen, sucht er festzustellen, ob ein Zusammenhang zwischen dieser Reaktion und der von Curtius und Lederer entdeckten besteht, bei der beim Erhitzen von Benzaldehyd und Glycocoll auf 130° Benzylamin gebildet wird. Benzylamin, Kohlensäure und Phenyläthylaldehyd traten bei Wiederholung der Reaktion nach der von Curtius gegebenen Vorschrift auf, auch kleine Mengen einer Base. Es scheinen also die beiden Reaktionen im wesentlichen übereinzustimmen. Bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glycocoll entsteht Diphenyloxäthylaminbase, die bei 129 bis 130° schmilzt, durch NOOH in Isohydrobenzoin übergeht und daher vom Verfasser als Isodiphenyloxäthylamin bezeichnet wurde. Eine stereoisomere Form der Base vom Schmelzp. 161° haben bereits Goldschmidt und N. Polonowska beschrieben. Diese hochschmelzende Base läßt sich auch bei der Kondensation von Benzaldehyd und Glycocoll gewinnen, wenn man die rohe Benzylidenverbindung in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Hitze löst. Beim Erkalten scheidet sich dann nur die Benzylidenverbindung der Base vom Schmelzp. 129° ab. In dem letzten sirupösen Rückstand, der schließlich nach Abdestillieren des Alkohols und Entfernung kristallinischer Ausscheidungen hinterbleibt, ist die Base vom Schmelzp. 163° enthalten und läßt sich daraus isolieren. Verfasser bespricht dann die Bildung der stereoisomeren Diphenyl oxäthylaminbasen vom Standpunkte der van 't Hoffschen Theorie, ferner das Verhalten von Benzaldehyd gegenüber anderen α-Amido-

säuren in alkalischer Lösung und die stereochemischen Beziehungen hierbei. *Tr.*

E. Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey. Zwei neue Synthesen des Tyrosins[1]. — Beim 10 bis 15 Minuten langen Erhitzen je eines Molekulargewichtes p-Oxybenzaldehyd, Hippursäure und entwässerten essigsauren Natriums mit 3 Molekulargewichten Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhält man nach der Gleichung: $C_6H_4(-OH, -CHO) + CH_2(-NH-CO-C_6H_5, -COOH) + (CH_3CO)_2O = C_{18}H_{13}NO_4 + 2H_2O + CH_3COOH$ einen *Körper*, $C_{18}H_{13}NO_4$, welcher aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben, flachen, bei 172 bis 173° schmelzenden, in Benzol, Ligroin und siedendem Wasser fast nicht, in heißem Chloroform sehr leicht, in heißem Alkohol ziemlich leicht löslichen Nadeln kristallisiert und bei der Verseifung mit Natronlauge oder Sodalösung bei Wasserbadtemperatur in die *p-Oxy-α-benzoylamidozimtsäure*, $C_{16}H_{13}NO_4 = C_6H_4[\underset{[4]}{-OH}, -CH=C(\underset{[1]}{-COOH}, -NH-CO-C_6H_5)]$, übergeht. Dieselbe bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, schöne, weiße, unter Zersetzung bei 228 bis 229° schmelzende, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter, in Alkohol leicht lösliche Nadeln und wird bei der Reduktion in verdünnter Sodalösung mit der berechneten Menge Natriumamalgam (2 Proz.) in der Kälte in *Benzoyltyrosin*, $C_{16}H_{15}NO_4 = C_6H_4[\underset{[4]}{-OH}, -CH_2-CH(\underset{[1]}{-COOH}, -NH-CO-C_6H_5)]$, umgewandelt. Dasselbe kristallisiert aus Wasser in sehr kleinen, weißen, bei 182° schmelzenden, in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser und Alkohol leichter, in Äther schwer löslichen Nadeln, und wird durch achtstündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 150° in Benzoësäure und *Tyrosin*, $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4[-OH, -CH_2-CH(-NH_2, COOH)]$, gespalten, welches letztere aus Wasser in feinen, verfilzten, bei 296° schmelzenden Nädelchen kristallisiert erhalten wurde. Aus dem hier Mitgeteilten ergibt sich, daß die Bildung des Tyrosins, von p-Oxybenzaldehyd und Hippursäure ausgehend, in derselben Weise erfolgt, wie die Bildung des Phenylalanins, ausgehend von Benzaldehyd und Hippursäure. Schließlich fanden die Verfasser noch, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf p-Oxy-α-benzoylamidozimtsäure unter Druck ein selbst in heißem Wasser unlöslicher, bei 204 bis 205°

---

[1] Ann. Chem. 307, 138—145; siehe auch Ber. 30, 2981; JB. f. 1897, S. 2044.

schmelzender Körper entsteht, welcher aber bei der Zersetzung mit Salzsäure kein *Tyrosin* lieferte. Dagegen wurde beim Eindampfen der Mutterlauge dieses Körpers und Zersetzen des Rückstandes mit Salzsäure im geschlossenen Rohre *Tyrosin* erhalten.

Wt.

Emil Fischer. Spaltung einiger racemischer Amidosäuren in die optisch-aktiven Komponenten. II [1]). — Verfasser fand, daß die von ihm aus dem von Erlenmeyer und Halsey [2]) synthetisch bereiteten Benzoyltyrosin mit Hilfe des Brucinsalzes gewonnene optisch aktive Verbindung [3]), welche 30° niedriger schmilzt und in alkalischer Lösung ziemlich stark nach rechts dreht, das Derivat des natürlichen, aus Caseïn, Conglutin und anderen Eiweißkörpern entstehenden Tyrosins ist, welches wegen der Linksdrehung der sauren oder alkalischen Lösung als die l-Verbindung bezeichnet werden kann, da sie durch 10 proz. Salzsäure bei 100° glatt in Benzoësäure und diese Base gespalten wird. Dementsprechend wird diese optisch aktive Verbindung als das *Benzoyl-l-tyrosin* und das inaktive synthetische Produkt als das *r-Benzoyltyrosin* bezeichnet. Die Gewinnung des *racemischen Benzoyltyrosins* nach dem Verfahren von Erlenmeyer und Halsey (l. c.) erfolgt am zweckmäßigsten in der Weise, daß man 50 g p-Oxy-α-benzoylamidozimtsäure in 500 ccm Wasser suspendiert, 500 g 2 proz. Natriumamalgam in kleinen Portionen, ohne zu kühlen, hinzugibt, so daß diese Operation etwa dreiviertel Stunden in Anspruch nimmt, danach vom Quecksilber abgießt, die Flüssigkeit mit 100 ccm 33 proz. Natronlauge versetzt und etwa 45 Minuten kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, wodurch die nicht reduzierte Säure zerstört wird. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit etwa 400 ccm Wasser und unter weiterer Abkühlung mit Salzsäure im Überschuß versetzt und das als harzige, gelbrote Masse dabei ausfallende *r-Benzoyltyrosin* aus Eisessig umkristallisiert und schließlich noch durch Kochen mit Tierkohle in wässeriger Lösung gereinigt. Man erhält es so in weißen, zu Kugeln vereinigten, bei 191 bis 193° (corr. 195 bis 197°) schmelzenden Nädelchen. Seine Umwandlung in *Tyrosin* erfolgt am besten durch vierstündiges Kochen mit der 60fachen Menge 20 proz. Salzsäure. Die Lösung wird danach auf 0° abgekühlt, die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das hierbei sich ausscheidende salzsaure Tyrosin wird in Wasser gelöst, soviel

---

[1]) Ber. 32, 3638—3646. — [2]) Ann. Chem. 307, 138; siehe das vorangehende Referat. — [3]) Ber. 32, 2451.

Natriumacetat hinzugegeben, daß die Salzsäure gebunden wird, und das sich beim Abkühlen in glänzenden, gelblich gefärbten Blättchen ausscheidende *r-Tyrosin* durch Kochen mit Tierkohle in wässeriger Lösung gereinigt. Man erhält es so in farblosen, kurzen, ziemlich dicken, häufig sternförmig gruppierten Nädelchen. Es zersetzt sich, wie schon Erlenmeyer und Lipp[1]) gefunden haben, ebenso wie das natürliche Tyrosin, beim langsamen Erwärmen zwischen 290 und 295° unter lebhafter Gasentwickelung. Erwärmt man dagegen schnell, so tritt die Zersetzung bei dem natürlichen Tyrosin erst zwischen 310 und 314° (corr. 314 und 318°) und bei dem racemischen Tyrosin 2 bis 3° höher ein. Abgesehen von der optischen Inaktivität unterscheidet sich das r-Tyrosin von den beiden aktiven Formen durch die geringere Löslichkeit des Hydrochlorids in starker Salzsäure. Die Spaltung des racemischen Benzoyltyrosins in die aktiven Komponenten geschieht in der Weise, daß 20 g feingepulvertes, umkristallisiertes r-Benzoyltyrosin mit 33 g Brucin in 2 Liter siedendem Wasser gelöst und das beim Erkalten auskristallisierende Brucinsalz durch zweimaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt wird. Es bildet glänzende, vierkantige Täfelchen, deren Ecken häufig schief abgeschnitten sind. Zur Überführung in Benzoyltyrosin löst man 10 g des reinen Salzes in 450 ccm siedendem Wasser, fügt 36 ccm Normalalkalilauge hinzu, kühlt auf 0° ab, filtriert nach einstündigem Stehen das auskristallisierende Brucin ab und versetzt das Filtrat mit 45 ccm Normalsalzsäure. Beim Eindampfen der Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck kristallisiert das *Benzoyl-l-tyrosin* in schönen, glänzenden Blättern oder Tafeln aus. Es schmilzt bei 162 oder 163° (corr. 165 bis 166°), also 30° niedriger als der Racemkörper, und ist auch in heißem Wasser erheblich leichter löslich als jener. Sein spezifisches Drehungsvermögen beträgt $\alpha_D^{20^0} = +19{,}25^0$ in 8 proz. alkalischer Lösung und $\alpha_D^{20^0} = +18{,}29^0$ in 5 proz. alkalischer Lösung. Das durch achtstündiges Erhitzen des feingepulverten Benzoyl-l-tyrosins (1 g) mit 10 proz. Salzsäure (40 ccm) im verschlossenen Gefäß auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Natriumacetat erhaltene *l-Tyrosin* kristallisiert aus Wasser in ganz langen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln und besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D^{20^0} = -8{,}64^0$, während dasjenige des natürlichen Tyrosins von Schulze und Bosshand zu $\alpha_D^{20^0} = -8{,}48^0$ bestimmt worden ist. In derselben Weise wie das Benzoyl-l-tyrosin vermittelst des Brucin-

[1]) Ann. Chem. 219, 170; JB. f. 1883, S. 1186 f.

salzes, wird das *Benzoyl-d-tyrosin* aus dem Racemkörper vermittelst des Cinchoninsalzes gewonnen. Das Cinchoninsalz bildet farblose, ziemlich breite Nadeln, wird ebenso wie das Brucinsalz zersetzt und das so erhaltene *Benzoyl-d-tyrosin* schmilzt glatt bei 162° (corr. 165°). Sein spezifisches Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung beträgt $\alpha_D^{20^0} = -19{,}59^0$. Das aus demselben erhaltene *d-Tyrosin* zeigt das spezifische Drehungsvermögen $\alpha_D^{20^0} = +8{,}64^0$. Schließlich teilt Verfasser noch mit, daß es ihm mit Hilfe des Cinchoninsalzes gelungen sei, auch aus dem von Erlenmeyer[1]) dargestellten *Benzoylphenylalanin* ein bei 142 bis 143° schmelzendes optisch-aktives Isomeres zu gewinnen, welches in alkalischer Lösung ziemlich stark nach links dreht. *Wt.*

L. Ssaposhnikow. Die Synthese der p-Isopropylphenyloxypivalinsäure[2]). — Die *p-Isopropylphenyloxypivalinsäure*, $C_3H_7-C_6H_4-CHOH-C(CH_3)_2-COOH$, wird dargestellt durch Einwirkung des Gemisches von Monobromisobuttersäureester und Cuminol auf ein Zn-Cu-Paar. Nach neun Tagen wird Wasser zugegeben, das Öl mit Äther ausgezogen, mit Ätznatron verseift und die Oxysäure durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzt. Sie kristallisiert aus Wasser und Alkohol in durchsichtigen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Sie ist in H_2O schwer, in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure leicht löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Die Molekulargröße wurde zu 224 statt 236 gefunden. Analysiert wurden die Salze: $C_{14}H_{19}O_3Na + 3H_2O$, $C_{14}H_{19}O_3K$, $(C_{14}H_{19}O_3)_2Ba + 4H_2O$, $(C_{14}H_{19}O_3)_2Ca + 4H_2O$ und $C_{14}H_{19}O_3Ag$. Sie sind in heißem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer bis unlöslich. Dargestellt wurden auch die in Wasser unlöslichen Cu-, Hg-, Pb-Salze. 25 proz. H_2SO_4 spaltet H_2O und CO_2 ab und es entsteht *p-Isopropylisobutenylbenzol*. Siedep. 236 bis 238°. $C_3H_7-C_6H_4-CHOH.C(CH_3)_2.COOH \longrightarrow C_3H_7.C_6H_4.CH = C<^{CH_3}_{CH_3} + H_2O + CO_2$. *Lj.*

A. J. J. Vandevelde. Untersuchungen über die Phenoxyessigsäure. Vierte Mitteilung. Bromierung der Phenoxyzimtsäure[3]). — Nachdem Verfasser früher[4]) gefunden hatte, daß bei der Bromierung des phenoxyessigsauren Phenyläthers, $C_6H_5O-CH_2-COOC_6H_5$, der p-bromphenoxyessigsaure Phenyläther, $C_6H_4BrO-CH_2-COOC_6H_5$, entsteht, indem das Brom in den Benzolkern

---

[1]) Ann. Chem. 275, 18; JB. f. 1893, S. 1309. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 250—254. — [3]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 204—211. — [4]) Daselbst [3] 35, 213—237; JB. f. 1898, S. 1690.

der Phenoxygruppe, und zwar in p-Stellung, eintritt, untersuchte er, ob die Substitution des Broms auch bei der *Phenoxyzimtsäure*[1]), $C_6H_5O-C(=CHC_6H_5, -COOH)$, und bei dem *Phenoxacetophenon* in derselben Weise erfolgt. Das *Phenoxacetophenon*, $C_6H_5O-CH_2-CO-C_6H_5$, entsteht einmal nach der Gleichung: $C_6H_5O-CH_2-COCl + C_6H_6 = C_6H_5O-CH_2-CO-C_6H_5 + HCl$, bei der Einwirkung von Benzol auf Phenoxacetylchlorid mit Hilfe der Friedel und Craftsschen Reaktion, oder auch nach der Gleichung: $C_6H_5-CO-CH_2Cl + C_6H_5ONa = C_6H_5-CO-CH_2-OC_6H_5 + NaCl$ beim Behandeln von ω-Chloracetophenon mit trockenem Natriumphenolat und bildet eine bei 255 bis 257° siedende sirupöse Flüssigkeit. Da diese aber nur in sehr schlechter Ausbeute entstand, mußte die Untersuchung ihrer Bromierung aufgegeben werden. Auch bei der versuchten Bromierung des *Phenoxyzimtsäure-Äthyläthers*, $C_6H_5O-C(=CHC_6H_5, -COOC_2H_5)$, welcher eine in Wasser unlösliche, bei 220 bis 223° siedende, sirupöse Flüssigkeit darstellt, wurden keine befriedigenden Resultate erhalten. Dagegen zeigte es sich, daß bei der Bromierung der *Phenoxyzimtsäure* neben dem erwarteten Tribromderivat, der Tribromphenoxypropionsäure, welche sich aber nicht isolieren läßt, da sie sich unter dem Einflusse des siedenden Wassers zersetzt, noch eine monobromierte Säure entsteht, welche als die *p-Bromphenoxyzimtsäure*, $C_6H_4BrO-C(=CHC_6H_5, -COOH)$, erkannt wurde, indem sie als identisch mit der durch Erhitzen gleicher Moleküle von trockenem p-bromphenoxyessigsaurem Natrium und Benzaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid im Überschuß auf 180° gewonnenen p-Bromphenoxyzimtsäure gefunden wurde. Sie kristallisiert aus Benzol in Kristallblättchen vom Schmelzp. 191°. Hiernach verhält sich die Phenoxyzimtsäure bei der Bromierung ebenso wie der phenoxyessigsaure Phenyläther, und man gelangt also bei der Bromierung des phenoxyessigsauren Äthyläthers, des phenoxyessigsauren Phenyläthers und der Phenoxyzimtsäure zu Derivaten der p-Bromphenylglycolsäure oder p-Bromphenoxyessigsäure. *Wt.*

Jacob Gottlieb. Zur Kenntnis der beiden Isomeren: Propiophenon-o-carbonsäure und Methylbenzylketon-o-carbonsäure[2]). — Die Darstellung der *Propiophenon-o-carbonsäure*, $C_2H_5-CO-C_6H_4-COOH$, aus dem Äthylidenphtalid erfolgt am besten in der Weise, daß 33 g gepulvertes, völlig trockenes Natriumpropionat mit einem Gemisch von je 50 g Phtalsäureanhydrid und Propion-

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 33, 221—239; JB. f. 1897, S. 2042 f. — [2]) Ber. 32, 958—967.

säureanhydrid anderthalb bis zwei Stunden bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung auf 160 bis 170° erhitzt, das Reaktionsprodukt zur Überführung der Säureanhydride in die Säuren einige Zeit mit 300 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Ammoniak im Überschuß versetzt und das sich dabei ausscheidende Äthylidenphtalid durch Kochen mit der äquivalenten Menge Natronlauge in die Propiophenon-o-carbonsäure übergeführt wird, die aus der Lösung mit Salzsäure ausgefällt und durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt wird. Beim zweistündigen Erhitzen mit Phenylhydrazin (3 g) gibt die Propiophenon-o-carbonsäure (1 g) aus Alkohol in dunkelgelben, abgestumpften Säulen kristallisierendes, bei 102° schmelzendes, in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig lösliches *1-Äthyl-3-phenylphtalazon*, $C_{16}H_{14}N_2O$, und beim halbstündigen Erhitzen der Säure (1 Tl.) mit Glycocoll (0,5 Tle.) auf 165 bis 175° erhält man die aus 50proz. Alkohol oder Eisessig sich in flachen, schief abgeschnittenen Säulen abscheidende, bei 205 bis 207° schmelzende und in Alkohol und Eisessig lösliche, dagegen in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform unlösliche *Äthylidenphtalimidylessigsäure*, $C_{12}H_{11}NO_3$, welche auch in Natronlauge und Ammoniak löslich ist und aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{10}NO_3Ag$, bildet einen weißen, dichten, kristallinischen Niederschlag. Bei der Reduktion der Propiophenon-o-carbonsäure mit 5proz. Natriumamalgam erhält man *Äthylphtalid*, $C_6H_4[-CH(C_2H_5)-, -CO-]O$, in Gestalt eines schwer beweglichen, gelblichen, unter 760 mm Druck bei 291° siedenden Öles von schwachem Geruch, welches beim Abkühlen zu einer harten, gelblichen, kristallinischen, bei etwa + 12° schmelzenden Masse erstarrt. Die diesem Lacton entsprechende *Oxysäure*, $COOH-C_6H_4-CH(OH)-C_2H_5$, zu erhalten, gelang nicht. Das aus dem Äthylphtalid (2 g) durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure (8 ccm) und konzentrierter Schwefelsäure (8 ccm) entstehende *Äthyl-m-nitrophtalid*, $C_{10}H_9N_4O$, kristallisiert aus Alkohol in langen, gelblichen, bei 61° zusammensinternden und bei 63 bis 64° unter schwachem Aufschäumen schmelzenden, in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Ligroin löslichen Prismen. Die aus dem Äthylphtalid (5 g) durch 96stündiges Kochen mit rotem Phosphor (50 g) und Jodwasserstoffsäure (20 ccm) vom Siedep. 127° gewonnene *o-Propylbenzoësäure*, $COOH-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_3$, destilliert unter 739 mm Druck unzersetzt bei 272° und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen, blätterigen, bei 58° schmelzenden, in den gewöhnlichen Solventien sehr leicht löslichen Kristallen. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}O_2Ag$,

ist ein weißer, dichter Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_{11}O_2)_2Cu$. $4H_2O$, kristallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in langen, hellblaugrünen, in Wasser unlöslichen Säulen. Das *o-Propylbenzoylchlorid*, $C_3H_7-C_6H_4-COCl$, stellt eine bei 236° siedende, hellgelbliche, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar. Das *o-Propylbenzanilid*, $C_3H_7-C_6H_4-CO-NHC_6H_5$, kristallisiert aus Alkohol in großen, prismatischen, bei 108 bis 109° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol löslichen Tafeln. Das beim halbstündigen Erhitzen von o-Propylbenzoylchlorid (1 Tl.) mit gepulvertem Harnstoff (0,5 Tln.) auf 150 bis 160° entstehende *o-Propylbenzureïd*, $C_3H_7-C_6H_4-CO-NH-CO-NH_2$, bildet, aus 50proz. Alkohol kristallisiert, sternähnliche, bei 171 bis 172° schmelzende, in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform schwer, in Wasser nicht lösliche Kristalle. Das durch Sättigen einer Lösung von 1 Tl. o-Propylbenzoylchlorid in 10 Vol.-Tln. Benzol mit trockenem Ammoniakgas dargestellte *o-Propylbenzamid*, $C_3H_7-C_6H_4-CONH_2$, erscheint in langen, bei 127 bis 128° schmelzenden, in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig löslichen Nadeln. Durch Behandeln mit einer aus 13proz. Natronlauge und Brom dargestellten und unter 8° abgekühlten Natriumhypobromitlösung wird es in *o-Propylanilin*, $C_3H_7-C_6H_4-NH_2$, übergeführt, welches eine farblose, an der Luft sich aber färbende, bei 222 bis 224° siedende Flüssigkeit von schwachem, anilinähnlichem Geruch darstellt. Die *Benzoylverbindung des o-Propylanilins*, $C_3H_7-C_6H_4-NH-COC_6H_5$, kristallisiert aus 50proz. Alkohol in langen, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln. Der durch vierstündiges Kochen von 1 Tl. Säure mit 2 Tln. Alkohol und 0,2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure gewonnene *o-Propylbenzoësäure-Äthyläther*, $C_3H_7-C_6H_4-COOC_2H_5$, siedet unter 785 mm Druck bei 244 bis 247°, riecht schwach aromatisch und hat das spez. Gew. $D_{15^0}^{15^0} = 1{,}003$. *o-Propylbenzonitril*, $C_3H_7-C_6H_4-CN$, durch halbstündiges Erhitzen der Säure (2 Mol.-Gew.) mit Rhodanblei (1 Mol.-Gew.) auf 200° erhalten, siedet unter 758 mm Druck bei 227 bis 229° und gibt beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium *o-Propylthiobenzamid*, $C_3H_7-C_6H_4-CS-NH_2$, welches aus wässeriger Lösung in weißen, langen, bei 53 bis 54° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform löslichen Nadeln kristallisiert. Beim Nitrieren der o-Propylbenzoësäure (5 g) mit je 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Nitrosäuren, das in das Bleisalz übergeführt wurde. Aus dem am schwersten löslichen Bleisalz wurde dann eine *Nitro-o-propylbenzoësäure*, $C_3H_7-C_6H_3(NO_2)-COOH$, abgeschieden, welche bei 116 bis

118° schmolz. Die aus dieser Nitrosäure gewonnene *Amido-o-propylbenzoësäure*, C_8H_7–$C_6H_3(NH_2)$–COOH, kristallisiert aus Wasser in Nadeln, ist in den gewöhnlichen Solvenzien schwer löslich und schmilzt bei 157 bis 158°. — Die *Methylbenzylketon-o-carbonsäure*, COOH–C_6H_4–CH_2–CO–CH_3, wurde aus dem Methylisocumarin dargestellt, welches durch einstündiges Kochen von ψ-Diacetyl-o-cyanbenzylcyanid (20 g) mit 100 ccm wässeriger, 85 proz. Phosphorsäure vom Siedepunkt etwa 120° erhalten wurde. Das beim Eingießen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser sich abscheidende Methylisocumarin siedet unter 775 mm Druck bei 293 bis 295° und die überdestillierende hellgelbe Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer fast farblosen, kristallinischen, bei 78° schmelzenden Masse. Die beim Kochen des Methylisocumarins mit Kalilauge entstehende *Methylbenzylketon-o-carbonsäure* wird aus der Lösung mit Salzsäure ausgefällt und bildet breite, lange, bei 118 bis 119° schmelzende, in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Holzgeist und Chloroform lösliche Nadeln. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird sie wieder in Methylisocumarin zurückverwandelt. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_9O_3Ag$, erscheint in feinen, glänzenden Nädelchen, das *Kupfersalz*, $(C_{10}H_9O_3)_2Cu$, in glänzenden, dunkelgrünen, wasserfreien, in heißem Wasser löslichen Nädelchen. Das beim Behandeln der Säure mit Hydroxylaminchlorhydrat entstehende *Oxim*, $C_{10}H_{11}NO_3$, kristallisiert aus 50 proz. Alkohol in glänzenden, schwach rötlichen, unter Schäumen bei 162° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Chloroform ziemlich, in Benzol sehr schwer löslichen Blättchen und verwandelt sich beim Schmelzen in ein *Anhydroderivat*, $C_{10}H_9NO_2$, welches, aus Aceton kristallisiert, in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton lösliche, bei 171 bis 173° schmelzende Nadeln bildet. Das beim Erhitzen von Methylisocumarin (1 g) mit Phenylhydrazin (3 g) sich bildende *Anhydroderivat des Methylbenzylketon-o-carbonsäurephenylhydrazons*, $C_{16}H_{14}N_2O$, stellt quadratische, bei 198 bis 199° schmelzende und in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig nicht ganz leicht lösliche Prismen dar und wird auch beim Erhitzen der Ketonsäure mit einigen Tropfen Essigsäure und Phenylhydrazin auf dem Wasserbade gewonnen. Die beim 15 Minuten langen Erhitzen gleicher Moleküle Methylbenzylketon-o-carbonsäure und Glycocoll entstehende, bei 220° unter Schäumen und Sintern schmelzende und Prismen mit abgestumpften Pyramiden darstellende *Verbindung* $C_{12}H_{11}NO_3$ ist offenbar ein *Methylisocarbostyrilderivat*, C_6H_4(–CH=C–CH_3, –CO–N–CH_2–COOH). Das endlich durch Behandeln von Methylisocumarin

mit Brom in Chloroformlösung gewonnene *Methylisocumarindibromid*, $C_6H_4(-CHBr-CBr-CH_3, -CO-O)$, kristallisiert aus trockenem Ligroin in langen, prismatischen, bei 64 bis 66° unter Schäumen schmelzenden und in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin löslichen Säulen. Beim längeren Stehen an der Luft zersetzt es sich. *Wt.*

A. Andreocci und P. Alessandrello. Über die Spaltung der inaktiven isosantonigen Säure in ihre Rechts- und Links-Komponenten mit Hilfe von Cinchonin [1]). — Inaktive *isosantonige Säure*, $C_{15}H_{20}O_3$ (8,5 g), wurde mit Cinchonin (10,7 g) zusammen in wenig 90proz. Alkohol gelöst und nach dem Erkalten die Lösung mit einem Kristall der Verbindung von Cinchonin mit d-santoniger Säure geimpft. Es wurden drei verschiedene Kristallisationen und ein sirupöser Rückstand erhalten und aus der ersten Kristallisation und ebenso aus dem sirupösen Rückstande die santonige Säure mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. Auf solche Weise wurde aus der Kristallisation *d-santonige Säure* erhalten, welche in kleinen, bei 179 bis 180° schmelzenden Nädelchen kristallisiert und in absolut alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D = +74,8^0$ besitzt. Die aus dem sirupösen Rückstande gewonnene *l-santonige Säure* kristallisiert aus Alkohol in sehr feinen, bei 178 bis 180° schmelzenden Nädelchen und besitzt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $\alpha_D = -74,4^0$. Durch Vereinigung äquimolekularer Mengen der hier gewonnenen l-santonigen Säure und der durch Reduktion von Santonin direkt dargestellten d-santonigen Säure entstand wieder die racemische santonige Säure. Aus dem *Cinchoninsalz der r-santonigen Säuren* konnte das *Cinchoninsalz der l-santonigen Säure* nur in amorpher Form erhalten werden. Schließlich gelang auch die Spaltung der inaktiven santonigen Säure in ihre optisch aktiven Komponenten durch nur partielle Sättigung derselben mit Cinchonin, wobei vollständig reine d-santonige Säure erhalten wurde. *Wt.*

A. Haller und A. Guyot. Untersuchungen über die Tautomerie der Benzoylbenzoësäure [2]). — In einer früheren Untersuchung [3]) sprachen die Verfasser die Ansicht aus, daß die *o-Benzoylbenzoësäure* nicht als eine Ketonsäure von der Formel $C_6H_4(-COC_6H_5, -COOH)$ anzusehen ist, sondern daß sie nach der

[1]) Gazz. chim. ital. 29, I, 479—483; Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 503—505. — [2]) Compt. rend. 129, 1213—1216. — [3]) Daselbst 119, 139—142; JB. f. 1894, S. 1544 f.

Formel $C_6H_4[-C(-OH, -C_6H_5, -O), -CO]$ konstituiert sei. Da die *o-Benzoylbenzoësäure* sich aber bei vielen Reaktionen wie eine γ-Ketonsäure verhält, so untersuchten die Verfasser, ob dieselbe unter bestimmten Bedingungen in den beiden tautomeren Formen, z. B. in der Form der Methylester, existieren könne. Demnach wurde der *o-Benzoylbenzoësäure-Methyläther* nach fünf verschiedenen Methoden dargestellt, nämlich: 1. durch direkte Methylierung der Säure mit Methylalkohol und trockenem Salzsäuregas, 2. durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz, 3. durch Behandeln von Benzoylbenzoësäureanhydrid mit Natriummethylat, 4. durch Einwirkung von Natriummethylat auf das gemischte Acetylbenzoylbenzoësäureanhydrid und 5. durch Behandeln des Benzoylbenzoësäurechlorids mit Methylalkohol, um so den normalen und den Pseudoester zu erhalten. Es wurde aber stets der gleiche, in durchsichtigen, bei 52° schmelzenden Prismen kristallisierende Ester gewonnen. Hiernach muß man annehmen, daß entweder die beiden Formen des Esters nicht existieren, und daß nur der Methylester der Formel $C_6H_4(-COC_6H_5, -COOCH_3)$ sich bildet, oder daß der der tautomeren Form entsprechende Methylester, $C_6H_4[-C(-OCH_3, -C_6H_5, -O), -CO]$, nicht beständig ist und sich sofort bei der Bildung umlagert. *Wt.*

J. Limpricht. Über die Dimethylanilinphtaloylsäure[1]. — Verfasser veröffentlichte im Anschluß an die früher von ihm[2]) mitgeteilte Untersuchung von Koenig über die Dimethylanilinphtaloylsäure die Resultate weiterer, von H. Segler ausgeführter Untersuchungen dieser Säure. Bezüglich der Eigenschaften der *Dimethylanilinphtaloylsäure*, $C_6H_4[-COOH, -COC_6H_4N(CH_3)_2]$, ist nachzutragen, daß dieselbe nicht, wie in der ersten Abhandlung angegeben, in heißem Wasser unlöslich ist, da sich beim Kochen der Säure mit viel Wasser beim Erkalten kleine, farblose Säulen abscheiden, welche den richtigen Schmelzpunkt der Säure 205° besitzen. Während bei der Destillation der Dimethylanilinphtaloylsäure unter Atmosphärendruck ein wesentlich aus Phtalsäureanhydrid bestehendes Destillat erhalten wird, wurde einige Male beim Erhitzen der Säure auf 260° unter 20 mm Druck ein rötliches Destillat gewonnen, welches nach wiederholtem Umkristallisieren aus Weingeist fast weiße, glänzende, bei 187° schmelzende, in Säuren leicht, in kaustischen Alkalien kaum, in kohlensauren Alkalien nicht lösliche Schüppchen von *Dimethylamidooxybenzo-*

[1]) Ann. Chem. 307, 305—313. — [2]) Daselbst 300, 228; JB. f. 1898, S. 1861.

phenon, $CO[-C_6H_4OH, -C_6H_4N(CH_3)_2]$, lieferte. Bei der Destillation der Dimethylanilinphtaloylsäure mit Barythydrat entsteht das schon von Haller und Guyot[1]) erhaltene, bei 91° schmelzende *p-Dimethylamidobenzophenon*, $CO[-C_6H_5, -C_6H_4N(CH_3)_2]$. Erhitzt man die Dimethylanilinphtaloylsäure mit dem gleichen Gewichte Phosphorchlorid und Schwefelkohlenstoff, so erhält man *Dimethylanilinphtaloylchlorür*, $C_6H_4[-COCl, -COC_6H_4N(CH_3)_2]$, in weißen, bei 115° schmelzenden, in Äther und Benzol ziemlich schwer löslichen, an der Luft sich unter Wasseraufnahme zersetzenden Prismen. Beim Lösen in Methylalkohol geht es in den *Dimethylanilinphtaloylsäure-Methyläther*, $C_6H_4(-COOCH_3, -CO-C_6H_4N(CH_3)_2]$, über, welcher auch leicht beim Erhitzen der Säure mit Salzsäure und Methylalkohol entsteht und in sechsseitigen, wahrscheinlich dem hexagonalen Systeme angehörenden, bei 118° schmelzenden Säulen kristallisiert. Haller und Guyot (l. c.) geben 128° als Schmelzpunkt desselben an. Die bei der Einwirkung einer Lösung konzentriertester Salpetersäure in konzentrierter Schwefelsäure auf eine Lösung von Dimethylanilinphtaloylsäure ebenfalls in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte entstehende *Nitrodimethylanilinphtaloylsäure*, $C_6H_4[-COOH, -CO-C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2].H_2O$, erscheint nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist in gelben, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, darin bei 114 bis 115° und im wasserfreien Zustande bei 165° schmelzenden, in Weingeist, verdünnten Alkalien und konzentrierten Säuren leicht, in Äther schwer löslichen, säulenförmigen Kristallen mit rhombischem Querschnitt und domatischen Endflächen. Das *Silbersalz*, $C_6H_4[-COOAg, -CO-C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2]$, kristallisiert aus heißem Weingeist in gelben, haarförmigen, am Licht sich bald schwärzenden Nadeln. Der *Methyläther*, $C_6H_4[-COOCH_3, -CO-C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2]$, bildet feine, gelbe, haarförmige, bei 163° schmelzende Nadeln. Beim Erwärmen der Nitrosäure mit Phosphorchlorür und Schwefelkohlenstoff entsteht das *Chlorür* der Säure. Das, wie schon früher angegeben[2]), bei der Destillation der Dimethylanilinhydrophtaloylsäure mit Barythydrat entstehende *Dimethylanilidophenylmethan*, $CH_2[-C_6H_5, -C_6H_4N(CH_3)_2]$, fällt aus ätherischer Lösung in farblosen, bei 31° schmelzenden, in Äther, Weingeist und Säuren leicht löslichen Blättchen aus. Das *salzsaure Salz*, $CH_2[-C_6H_5, -C_6H_4N(CH_3)_2].HCl$, bildet fast farblose, bei 115° sich zersetzende Kristalle. Das beim Versetzen der

---

[1]) Compt. rend. **126**, 1248—1251; JB. f. 1898, S. 1851. — [2]) Ann. Chem. **300**, 237; JB. f. 1898, S. 1861.

Lösung des Dimethylanilidophenylmethans in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit sich bildende *Nitrosodimethylanilidophenylmethan*, $C_6H_2[-C_6H_5, -C_6H_3(NO)N(CH_3)_2]$, fällt aus weingeistiger Lösung in orangeroten, aus kleinen, abgebrochenen Säulen und rechtwinklig begrenzten Blättchen bestehenden, bei 89° schmelzenden, in Weingeist, Äther und Säuren leicht, in heißen Alkalien sehr schwer löslichen Kristallen aus. Während die Dimethylanilinphtaloylsäure beim sechsstündigen Erhitzen mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure auf 150 bis 160° in das säulenförmige oder keilförmige, in Weingeist und Eisessig leicht, in Benzol schwer, in Äther kaum lösliche, bei 180° schmelzende, monokline Kristalle darstellende *Dimethylamidoanthrachinon*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_3N(CH_3)_2 . H_2O$, übergeht, verwandelt sich die Dimethylanilinhydrophtaloylsäure schon beim einstündigen Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 50° in das *Dimethylamidoanthranol*, $C_6H_4(-CH-, -COH-)C_6H_3N(CH_3)_2$, welches aus Weingeist oder Äther in kleinen, gelben, zwischen 80 und 85° schmelzenden Nadeln kristallisiert, die sich in Alkalien mit gelber Farbe lösen und deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure sich auf Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure violett färbt. *Wt.*

A. Haller und H. Umbgrove. Über die Tetrachlordialkylbenzoylbenzoësäuren und die Tetrachlordialkylbenzylbenzoësäuren [1]). — Die Verfasser stellten die Tetrachlorderivate der früher von Haller und A. Guyot [2]) beschriebenen Dialkylbenzoylbenzoësäuren und Dialkylbenzylbenzoësäuren dar. Die durch Behandeln von Aluminiumchlorid (100 g) und Dimethylanilin (100 g) in Schwefelkohlenstofflösung (300 g) mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid (40 g) gewonnene *Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOH]$, kristallisiert aus Alkohol in gelben, bei 211° schmelzenden, in kaltem Wasser fast nicht, in Äthylalkohol und Äther ziemlich, in Methylalkohol weniger leicht löslichen Schuppen, läßt sich nicht mit einer Salpeter-Schwefelsäuremischung nitrieren und geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das kleine, farblose, bei 196° schmelzende, in Alkohol wenig, in Benzol leichter lösliche Schuppen darstellende *Acetylderivat*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(CH_3)_2, -CO-O-COCH_3]$, über. Behandelt man dieses Acetylderivat mit der berechneten Menge Natriummethylat, so erhält man den *Methyläther*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOCH_3]$,

---

[1]) Compt. rend. **129**, 90—92. — [2]) Daselbst **119**, 205; **126**, 1248 und 1544; JB. f. 1894, S. 1543; f. 1898, S. 1851.

welcher gelbe, bei 167° schmelzende Kristalle bildet. Der analog dargestellte *Äthyläther*, $C_6H_4[-CO-C_6H_4N(CH_3)_2, -COOC_2H_5]$, kristallisiert in kleinen, gelben, warzenförmig zusammengelagerten, bei 143° schmelzenden Nadeln. Die durch Reduktion der Dimethylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltene *Dimethylamidobenzyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6H_4[-CH_2C_6H_4N(CH_3)_2, -COOH]$, kristallisiert aus Methylalkohol in feinen, weißen, bei 215° schmelzenden, in Alkohol sehr leicht, in Äther und siedendem Wasser schwerer löslichen Nadeln. Die der Dimethylsäure analog dargestellte *Diäthylamidobenzoyltetrachlorbenzoësäure*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(C_2H_5)_2, -COOH]$, bildet gelbe, bei 222° schmelzende, in kaltem Wasser fast nicht, in Äthylalkohol sehr leicht, in Methylalkohol und Benzol weniger leicht lösliche Kristalle. Durch eine Salpeter-Schwefelsäuremischung läßt sie sich nicht nitrieren. Die *Acetylverbindung*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(C_2H_5)_2, -CO-O-COCH_3]$, stellt farblose, in Benzol lösliche, bei 175° schmelzende Schuppen dar. Der *Methyläther*, $C_6Cl_4[-CO-C_6H_4N(C_2H_5)_2-COOCH_3]$, welcher, wie bei der Dimethylsäure, nicht durch direkte Esterifizierung, sondern durch Behandeln der Acetylverbindung mit Natriummethylat in absolut methylalkoholischer Lösung gewonnen wird, erscheint in gelben, bei 160° schmelzenden Kristallen. Der analog dargestellte *Äthyläther* bildet gelbe, bei 135° schmelzende Kristalle. *Wt.*

Johannes Thiele. Über isomere Diphenylcrotonlactone [1]. — Verfasser erhielt aus der Desylessigsäure durch Übergießen derselben in fein gepulvertem Zustande mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und Eintragen der Lösung in Wasser ein *labiles Diphenylcrotonlacton*, $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5-C(-CH_2-CO-O, =C-C_6H_5)$, welches aus Benzol oder Benzol-Petroläther in sehr feinen, weißen, zu harten Krusten oder Warzen sich vereinigenden, bei 99,5 bis 100,5° schmelzenden Nädelchen kristallisiert und in den organischen Lösungsmitteln merklich leichter löslich ist, wie das von Klingemann [2] erhaltene stabile Lacton. Die alkoholische Lösung des Lactons färbt sich auf Zusatz von alkoholischem Kali braun, nach kurzer Zeit bleibt die Lösung mit Wasser klar, und Säuren fällen dann aus derselben bei 162° schmelzende Desylessigsäure. Durch anderthalbstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das labile in das *stabile Diphenylcrotonlacton*, $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5-C(=CH-CO-O, -CH-C_6H_5)$, über-

---

[1] Ann. Chem. 306, 194—197. — [2] Daselbst 269, 131; JB. f. 1892, S. 1991 f.

geführt, welches aus Benzol in weißen, weichen, bei 152° schmelzenden Nädelchen kristallisiert, durch Kali in gleicher Weise wie das labile Lacton in Desylessigsäure übergeführt wird und sich als völlig identisch mit dem von Klingemann (l. c.) erhaltenen Diphenylcrotonlacton erwies. Entsprechend den beiden aus der Phenacylhydrozimtsäure [1]) gewonnenen Lactonen ist dem *labilen Diphenylcrotonlacton* die $\beta\gamma$-ungesättigte Formel, dem *stabilen Diphenylcrotonlacton*, welchem bisher die $\beta\gamma$-ungesättigte Formel zugeschrieben wurde, die $\alpha\beta$-ungesättigte Formel zuzuschreiben. *Wt.*

Johannes Thiele und Ernst Mayr. Über Phenacylbromzimtsäure [2]). — Das beim Behandeln von *Benzalphenylcrotonlacton* (5 g) in Chloroformlösung (50 ccm) mit Brom (1 ccm) in der Wärme unter Ausschluß von Feuchtigkeit entstehende *Monobrombenzalphenylcrotonlacton*, $C_{17}H_{11}BrO_2$, welches aus Alkohol in gelben, bei 128,5° schmelzenden und am Licht sich rotgelb färbenden Nadeln kristallisiert, geht, wenn es (5 g) in Eisessig (100 ccm) gelöst und die Lösung mit Brom (1 ccm) behandelt wird, in *Phenacylbromzimtsäure*, $C_{17}H_{13}BrO_3 = C_6H_5-CBr=C(-COOH, -CH_2-COC_6H_5)$, über, welche nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol rein weiße, unter Gelbfärbung und Gasentwickelung bei 137° schmelzende, danach sofort wieder festwerdende und jetzt erst bei etwa 200° schmelzende Kristallwarzen darstellt. Die Säure entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf die Phenacylzimtsäure (5 g) in Eisessiglösung (100 ccm). Sie löst sich leicht in Äther und Aceton, etwas schwerer in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, nicht in Petroläther. In Soda löst sie sich farblos, und diese Lösung reduziert Kaliumpermanganat momentan. Ätzalkalien färben die Sodalösung gelb, Chlorammonium entfärbt die gelbe Lösung wieder. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung geht die Phenacylbromzimtsäure wieder in Phenacylzimtsäure über. Die bei der Bromierung des Benzalphenylcrotonlactons und ebenso auch der Phenacylzimtsäure als Nebenprodukt entstehende *Diphenylfurancarbonsäure*, $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5-C[=CH, -O-C(=COOH, -C_6H_5)]$, bildet sich auch beim schnellen Schmelzen der Phenacylbromzimtsäure und beim Lösen derselben in überschüssigem Alkali. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit wird nach 24stündigem Stehen farblos und Säuren fällen aus dieser farblos gewordenen Lösung *Diphenylfurancarbon-*

[1]) Thiele und Mayr, Ann. Chem. **306**, 176—193; siehe diesen JB., S. 1767. — [2]) Ann. Chem. **306**, 171—175.

säure aus. Dieselbe bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol ein weißes, bei 217° schmelzendes Kristallpulver und ist identisch mit der von Paal und Kapf[1]) beschriebenen $\alpha\alpha$-Diphenylfuran-β-carbonsäure. Bei der Oxydation liefert sie glatt Benzoësäure. Der *Methyläther*, $C_{18}H_{14}O_3$, kristallisiert in stark lichtbrechenden, bei 63° schmelzenden, zu Büscheln vereinigten Blättern. Der Schmelzpunkt des schon von Paal (l. c.) dargestellten Äthyläthers wurde bei 81° gefunden. *Wt.*

Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

Alfr. Werner und H. G. Conrad. Über die optisch aktiven Transhexahydrophtalsäuren[2]). — Die Verfasser stellten mit den durch die Untersuchungen von v. Baeyer[3]) bekannt gewordenen *Hexahydrophtalsäuren* Spaltungsversuche an, und während es ihnen auf keine Weise gelang, aus der Cishexahydrophtalsäure eine aktive Modifikation abzuscheiden, konnte die Transhexahydrophtalsäure relativ leicht in ihre beiden optischen Antipoden zerlegt werden. In theoretischer Beziehung ergeben die Versuche, daß die Annahme stabiler räumlicher Lagerungen der sechs Kohlenstoffatome im Hexamethylenring nicht sehr wahrscheinlich ist. Die Spaltung der nach den Angaben von v. Baeyer (l. c.) dargestellten r-Transhexahydrophtalsäure erfolgt vermittelst des Chininsalzes. Vereinigt man 2 Mol. Chinin in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. r-Transhexahydrophtalsäure, so scheidet sich das neutrale Chininsalz der d-Transhexahydrophtalsäure aus der Lösung kristallinisch aus, während das saure Chininsalz der l-Transhexahydrophtalsäure in der Mutterlauge enthalten ist. Durch Zerlegen der beiden Chininsalze mit verdünnter Schwefelsäure erhält man die beiden freien Säuren. Die *d- und l-Transhexahydrophtalsäure*, $C_6H_{10}(COOH)_2$, scheiden sich beim Abkühlen ihrer konzentrierten, wässerigen Lösungen als fein kristallinische, weiße Pulver ab, sie zeigen ein sehr geringes Kristallisationsvermögen und sind in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die racemische Säure. Beim schnellen Erhitzen schmelzen sie bei 179 bis 183°, während die racemische Säure bei 215° schmilzt. Das spezifische Drehungsvermögen der *d-Transhexahydrophtalsäure* ist $\alpha_D = + 18{,}2°$, und das der *l-Transhexahydrophtalsäure* $\alpha_D = - 18{,}5°$. Die gleichen

---

[1]) Ber. 21, 1489; JB. f. 1888, S. 2105 ff. — [2]) Ber. 32, 3046—3055. — [3]) Ann. Chem. 258, 213; JB. f. 1890, S. 1851—1865.

Schwierigkeiten, welche sich bei der Darstellung von Salzen der r-Transhexahydrophtalsäure bieten, werden auch bei den beiden optisch aktiven Säuren beobachtet. Es kristallisieren aus den 1 Mol.-Gew. Alkali enthaltenden Lösungen der optisch aktiven Säuren zwar saure Salze in schönen, langen Nadeln aus, dieselben haben aber keine konstante Zusammensetzung und sind immer reicher an Säure, als der Zusammensetzung eines einfachen sauren Salzes entsprechen würde. Das Verhalten der Salze dieser Hexahydrophtalsäuren erinnert somit an dasjenige der fettsauren Alkalisalze, welche bekanntlich durch Wasser in Alkali und saure Salze von verschiedener Zusammensetzung zerlegt werden. Es wurde hierbei auch konstatiert, daß die spezifische Drehung von neutralen Natriumsalzlösungen mit abnehmender Konzentration zunimmt. Die beiden *Anhydride der optisch aktiven Transhexahydrophtalsäuren*, $C_8H_{10}O_3$, werden durch Erwärmen der aktiven Säuren mit 4 Tln. Acetylchlorid auf dem Wasserbade erhalten und kristallisieren aus warmem Essigäther in großen, flachen, sechsseitigen, parallel den Kanten gestreiften und verzwillingten, bei 164° schmelzenden, in Äther wenig, in Aceton leicht löslichen Tafeln. Das in scharf ausgebildeten Nadeln kristallisierende Anhydrid der racemischen Säure schmilzt dagegen schon bei 140°. Aus einer ätherischen Lösung von gleichen Teilen Rechts- und Linksanhydrid kristallisiert das racemische Anhydrid in Nadeln vom Schmelzp. 140° aus. Das spezifische Drehungsvermögen des Rechtsanhydrids ist $\alpha_D = -76{,}7^0$ und das des Linksanhydrids ist $\alpha_D = +75{,}8^0$. Bemerkenswert ist hier der Drehungswechsel beim Übergang der beiden Säuren in ihre Anhydride, aber auch die große spezifische Drehung ist bemerkenswert. Die *Dimethyläther der optisch aktiven Transhexahydrophtalsäuren*, $C_6H_{10}(COOCH_3)_2$, wurden durch fünfstündiges Kochen der reinen Säuren (1,5 g) mit wasserfreiem, $3^1/_2$ Proz. Salzsäure enthaltenden Methylalkohol (8,5 ccm) als farblose Öle erhalten, welche erst unter 0° erstarren. Ihr Schmelzpunkt liegt also weit unter demjenigen der racemischen Säure, welchen v. Baeyer (l. c.) zu 33° bestimmt hat. Das spezifische Drehungsvermögen des Dimethyläthers der d-Säure beträgt $\alpha_D = +28{,}7^0$ und das des Dimethyläthers der l-Säure $\alpha_D = -29{,}6^0$. Der durch einige Minuten langes Kochen des Anhydrids der racemischen Säure mit möglichst wenig absolutem Methylalkohol gewonnene *Monomethyläther der r-Transhexahydrophtalsäure*, $C_6H_{10}(-COOCH_3, -COOH)$, bildet schöne, sternartig gruppierte, in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht, und ebenfalls in Alkali und Alkalicarbonat lösliche, dagegen in Wasser unlösliche Kri-

stalle, welche nach dem Umkristallisieren aus Benzol und Ligroin scharf bei 96° schmelzen. Die in analoger Weise dargestellten *Monomethyläther der d- und l-Transhexahydrophtalsäure*, C_8H_{10} ($-COOCH_3$, $-COOH$), kristallisieren in radial sich ausbreitenden, bei etwa 39° schmelzenden Nadeln. Das spezifische Drehungsvermögen des Monomethyläthers der r-Säure beträgt $\alpha_D = + 26{,}5°$ und das des Monomethyläthers der l-Säure $\alpha_D = - 24{,}8°$. Das durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die Acetonlösung des Anhydrids der racemischen Säure erhaltene *Monoamid der r-Transhexahydrophtalsäure*, $C_8H_{13}O_3N$, erscheint in körnigen, bei 196° schmelzenden, in Wasser, Benzol, Ligroin, Chloroform und Essigäther fast nicht, in Äther in geringer Menge, in Aceton etwas mehr löslichen Kristallen. Die Versuche, die *r-Cishexahydrophtalsäure* vermittelst des Chinin-, Chinchonin- oder Coniinsalzes in ihre optisch aktiven Komponenten zu spalten, verliefen ergebnislos. Schließlich sei noch bemerkt, daß zum Unterschiede von der Transsäure die r-Cishexahydrophtalsäure ein mit 3 Mol. Kristallwasser in Form kleiner Nadeln kristallisierendes *saures Kaliumsalz*, $C_8H_{11}O_4K \cdot 3H_2O$, bildet. *Wt.*

J. Katz. Über die quantitative Bestimmung des Santonins [1]. — Nachdem Verfasser auf die Fehler der Methoden von Flückiger und Eßlinger [2] und von Thaeter [3] zur quantitativen Bestimmung des *Santonins* hingewiesen, teilt er eine von ihm ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung des *Santonins* in den Flores Cinae mit, welche in folgendem besteht: 10 g grobgepulverte Flores Cinae werden in einem Soxhletschen Apparate zwei Stunden mit Äther (Ph. G. III) extrahiert und der Äther abdestilliert, wobei etwa 1,5 bis 2,0 g eines dunkelgrünen, harzigen Extraktes hinterbleiben. Dieser Rückstand wird mit einer Lösung von kristallisiertem Barythydrat (5 g) in Wasser (100 g) eine viertel bis eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, die erkaltete Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit Kohlensäure gesättigt, sofort vom Baryumcarbonatniederschlage abfiltriert und zweimal mit je 20 ccm Wasser nachgewaschen. Das blaß weingelb gefärbte Filtrat wird auf dem Wasserbade bis auf etwa 20 ccm eingedampft, 10 ccm verdünnte Salzsäure von 12,5 Proz. Salzsäuregehalt hinzugegeben, die Flüssigkeit noch zwei Minuten (nicht länger) auf dem Wasserbade weiter erwärmt und die erkaltete Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit Chloroform aus-

[1] Arch. Pharm. 237, 245—256. — [2] Daselbst [3] 24, 1; JB. f. 1886, S. 1825 f. — [3] Arch. Pharm. 235, 401; JB. f. 1897, S. 2065 f.

geschüttelt. Die in der Schale hinterbliebenen Santoninkristalle werden in etwa 20 ccm Chloroform gelöst und diese Lösung auch in den Scheidetrichter gegeben. Die Chloroformlösung wird nach tüchtigem Durchschütteln durch ein mit Chloroform getränktes Filter filtriert und Schale, Scheidetrichter und Filter zweimal mit je 20 ccm Chloroform nachgewaschen. Das Chloroform wird abdestilliert, der Rückstand zehn Minuten lang mit 50 ccm 15 proz. Alkohol am Rückflußkühler gekocht, heiß in ein genau gewogenes Kölbchen filtriert und das Kochkölbchen ebenso, wie das Filter zweimal mit je 10 ccm siedendem 15 proz. Alkohol ausgewaschen. Das Kölbchen wird mit einem Uhrglas bedeckt, 24 Stunden bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen gelassen, danach mit dem Inhalt gewogen, die alkoholische Lösung dann durch ein Filter von 9 cm Durchmesser filtriert und der Kolben ebenso wie das Filter einmal mit 10 ccm 15 proz. Alkohol ausgewaschen. Darauf wird das Filter in dem Kölbchen getrocknet und gewogen. Zu dem Gewicht des so gefundenen, kristallisierten und schwach gelblich gefärbten Santonins ist noch als Korrektur die Menge des in Alkohol gelöst gebliebenen Santonins hinzu zu addieren, welche für je 10 g Filtrat 0,006 g Santonin beträgt. Außer dieser gewichtsanalytischen hat Verfasser noch eine titrimetrische Methode ausgearbeitet, welche darauf basiert, daß die freien Harzsäuren, welche die Verunreinigung des Santonins ausmachen, in alkoholischer Lösung schon in der Kälte mit Kalilauge reagieren, während Santonin erst bei etwa 80 bis 90° mit Kali santoninsaures Kalium bildet. Man verfährt nach dieser Methode derart, daß man die, wie oben angegeben, erhaltene Lösung in 15 proz. Alkohol eindampft, den Rückstand in 20 bis 30 ccm absolutem Alkohol löst, diese Lösung unter Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïn solange mit $^1/_{10}$-Normalkalilauge versetzt, bis eine zehn Minuten lang andauernde, deutliche Rosafärbung der Flüssigkeit eintritt, dann noch 20 ccm $^1/_{10}$-Normalkalilauge hinzugibt, einmal zum Aufkochen erhitzt, 50 ccm kaltes Wasser hinzugibt und sofort mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zurücktitriert. Durch einen blinden Versuch ermittelt man dann für denselben Kolben diejenige Menge von $^1/_{10}$-Normalkalilauge, welche unter den gleichen Bedingungen vom Glase gebunden wird. Die nach Abzug dieser Menge, sowie der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalsalzsäure von 20 ccm hinterbleibende Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normalkalilauge ergibt, mit 0,0246 multipliziert, die vorhandene Menge Santonin. Gegenüber der gewichtsanalytischen ergibt diese titrimetrische Methode stets etwas zu hohe Resultate. *Wt.*

Karl Thaeter. Quantitativer Nachweis des Santonins in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima [1]). — Verfasser wies nach, daß die von Katz [2]) seiner Methode [3]) zur quantitativen Bestimmung des *Santonins* in den Blütenköpfchen von Artemisia maritima vorgeworfenen Fehler, daß nämlich bei derselben [1]) auch durch einstündiges Kochen des Santonins mit wässeriger Kalkmilch keine vollständige Salzbildung zu erreichen sei, und daß [2]) durch die zugesetzte Magnesia usta der größte Teil der freigemachten Santoninsäure wieder als Magnesiumsalz gebunden werde, derselben zu Unrecht vorgeworfen würden. Vielmehr liefere seine Methode mit der von Katz (l. c.) ausgearbeiteten recht gut übereinstimmende Zahlen, so daß sie sich für die quantitative Bestimmung des Santonins in den Flores Cinae, wofür sie allein anwendbar sei, ebenso gut eigne, wie die übrigen bekannten Methoden. *Wt.*

P. Bertolo. Über die Reaktion des Santonins und der Desmotroposantonine mit Eisenchlorid [4]). — Verfasser fand, daß die Violettfärbung, welche das *Santonin* nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure und Wasser mit Eisenchlorid gibt, nicht von der Gegenwart von *l-Desmotroposantonin* [5]) herrührt, sondern auf ein Umwandlungsprodukt zurückzuführen ist, welches wahrscheinlich aus dem Santonin infolge der oxydierenden Wirkung des Eisenchlorids in Gegenwart der Schwefelsäure entsteht. Die Reaktion scheint von der Phenolhydroxylgruppe abhängig zu sein, da alle Santoninderivate sie zeigen, welche die Phenolhydroxylgruppe oder die Ketongruppe enthalten, die sich in die Phenolhydroxylgruppe umwandeln läßt. So zeigen außer dem Santonin auch die *Desmotroposantonine* [6]) und die *santonigen Säuren* die Violettfärbung. Dagegen zeigen diejenigen Santoninderivate diese Reaktion mit Eisenchlorid nicht, welche, wie die *Santonsäure*, das zuerst von Valente [7]) beschriebene und später von Francesconi [8]) als *Metasantonin* bezeichnete *Isosantonin* und das von Grassi [9]) dargestellte *Hyposantonin*, weder eine Phenylhydroxylgruppe, noch eine vermittelst Schwefelsäure in die Phenylhydroxylgruppe umwandlungsfähige Ketongruppe enthalten. Da außer dem Santonin auch die vier Desmotroposantonine und die santonigen Säuren

---

[1]) Arch. Pharm. 237, 626—632. — [2]) Daselbst, S. 245—256; siehe das vorangehende Referat. — [3]) Arch. Pharm. 235, 401; JB. f. 1897, S. 2065 f. — [4]) Gazz. chim. ital. 29, II, 102—103. — [5]) A. Andreocci und P. Bertolo, Gazz. chim. ital. 28, II, 529; JB. f. 1898, S. 1855. — [6]) A. Andreocci, Accad. dei Lincei Rend. [5] 2, 529; JB. f. 1893, S. 1368 f. — [7]) Accad. dei Lincei Rend. [3] 3, 242. — [8]) Gazz. chim. ital. 25, II, 461—478; JB. f. 1895, S. 1851. — [9]) Gazz. chim. ital. 19, II, 382; JB. f. 1890, S. 1108 f.

diese Violettfärbung mit Eisenchlorid zeigen, kann dieselbe nicht als charakteristische Reaktion zur Unterscheidung des Santonins dienen. *Wt.*

L. Francesconi. Über die Konstitution der Santonsäure, Metasantonsäure und des Metasantonins[1]. — Die zuerst von Cannizzaro und Sestini[2] dargestellte *Santonsäure* wird beim Kochen von Santonin mit Barytwasser erhalten und kristallisiert aus siedendem Wasser in farblosen, nach vorherigem Erweichen bei 163,6° schmelzenden, in Äther sehr leicht, in Alkohol äußerst leicht, in Chloroform und Eisessig ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen, prismatischen Kristallen, die dem trimetrischen Kristallsysteme angehören. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 0,559 Tle. der Säure. In Chloroformlösung zeigt sie ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 70,3°$. Mit Alkohol und Ätzkali gibt sie nicht die für das Santonin charakteristische Rotfärbung. Das *Natriumsalz* bildet sternförmig gruppierte, nadelförmige, zerfließliche Kristalle. Das *Baryumsalz* stellt nadelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle dar. Das *Silbersalz* ist ein weißer, in Wasser löslicher, am Licht sich verändernder Niederschlag. Der *Methyläther* kristallisiert trimetrisch, schmilzt bei 88° und hat in Chloroformlösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 52,33°$. Der *Äthyläther* kristallisiert ebenfalls nach dem trimetrischen System, schmilzt bei 94,95° und hat ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 45,35°$. Das durch mehrstündiges Erhitzen von Santonsäure in einer Lösung von 90proz. Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat und Calciumcarbonat gewonnene *Oxim der Santonsäure*[3] ist in Alkohol, Äther und Wasser schwer löslich, schmilzt bei 186° und zeigt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 64,9°$. Das *Oxim des Santonsäure-Äthyläthers* ist in Alkohol und Äther sehr leicht, in Wasser schwer löslich, schmilzt bei 126 bis 127° und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 36,5°$. Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Santonsäure-Methyläther in Gegenwart von Calciumcarbonat erhielt E. Wedekind[4] zwei *Oxime*, von denen das *α-Oxim* bei 158 bis 159° schmilzt und ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 40,66°$ besitzt, während das *β-Oxim* bei 193 bis 194° schmilzt und ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = + 18,15°$ hat. Das

---

[1] Gazz. chim. ital. 29, II, 181—257. — [2] Daselbst 3, 241. — [3] Siehe L. Francesconi, Gazz. chim. ital. 22, I, 181; JB. f. 1892, S. 2440 ff. — [4] Ber. 32, 1411; siehe das folgende Referat.

Dioxim der Santonsäure, welches beim Erhitzen der Santonsäure in alkalischer Lösung mit einem großen Überschuß von Hydroxylaminchlorhydrat (20 bis 30 Mol.) erhalten wird, ist ein weißer, unter Zersetzung bei 120 bis 125° schmelzender, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser wenig löslicher Körper von der Formel $C_{15}H_{22}N_2O_4$ und besitzt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -102{,}4^\circ$. Das beim Behandeln der Santonsäure (1 Mol.) in wässeriger Lösung mit einer ebenfalls wässerigen Phenylhydrazinacetatlösung (2 Mol.) entstehende *Phenylhydrazon der Santonsäure*, $C_{21}H_{26}N_2O_3$, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, strohgelben, bei 174° schmelzenden, in Alkohol und Äther löslichen Nädelchen. Das *Phenylhydrazon des Santonsäure-Äthyläthers* wird beim Behandeln des Santonsäure-Äthyläthers in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin (2 Mol.) erhalten, löst sich in Alkohol und Äther und schmilzt bei 115 bis 116°. Das durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von Santonsäure mit Phenylhydrazin im Überschuß auf 120 bis 130° gewonnene *Phenylhydrazon des Santonsäurephenylhydrazids*, $C_{27}H_{32}N_4O_2$, ist ein pomeranzengelbes, unter Zersetzung bei 95° schmelzendes, in Wasser und den Alkalicarbonaten nicht, in Alkohol, Äther und Essigsäure leicht lösliches Pulver. Das durch Reduktion des Oxims des Santonsäure-Äthyläthers mit Natriumamalgam in alkoholisch essigsaurer Lösung gewonnene *Amin des Santonsäure-Äthyläthers* kristallisiert aus Äther in hexagonalen, bei 140 bis 141° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Äther leicht löslichen Tafeln und zeigt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = +131{,}34^\circ$. Dasselbe gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung die aus wasserfreiem Äther in mikroskopischen, bei 135 bis 136° schmelzenden Nadeln kristallisierende *Hyposantonsäure*. Die beim Kochen der Santonsäure mit Essigsäureanhydrid sich bildende *Monoacetylsantonsäure*, $C_{17}H_{22}O_5$, schmilzt bei 197 bis 198°, ist in Äther wenig, in Alkohol leichter löslich und verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Die beim sechs- bis siebenstündigen Erhitzen von Santonsäure (25 g) mit Essigsäureanhydrid (100 ccm) und geschmolzenem Natriumacetat (50 g) gewonnene *Diacetylmetasantonsäure*, $C_{19}H_{24}O_6$, schmilzt bei 207°, ist in Äther sehr schwer, in Alkohol etwas leichter löslich, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und gibt beim Behandeln mit alkoholischem Kali Metasantonsäure. Das beim Erhitzen von Santonsäure mit Chlorphosphor erhaltene *Santonsäurechlorid* schmilzt bei 170 bis 171°, das analog dargestellte *Santonsäurebromid* schmilzt bei 145,5° und das *Santon-*

säurejodid bei 136°. Die *Metasantonsäure* wurde vom Verfasser durch Erhitzen von Santonsäure mit Eisessig im geschlossenen Rohre auf 280 bis 290° erhalten. Ihre Kristalle gehören dem trimetrischen System an. Sie schmilzt bei 164 bis 167°, ist in Alkohol und Essigsäure leicht, in Wasser schwer löslich und besitzt in Chloroformlösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -94°$. Der *Methyläther* schmilzt bei 101 bis 102°, der *Äthyläther* gegen 50°. Das *Oxim des Metasantonsäure-Äthyläthers* schmilzt bei 166° und das *Oxim des Metasantonsäure-Methyläthers* schmilzt bei 171° und hat ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -175°$ in alkoholischer Lösung. Das *Oxim der Metasantonsäure* wurde nur in harzigem Zustande erhalten. Das *Dioxim der Metasantonsäure* schmilzt bei 115 bis 120°. Die *Monoacetylmetasantonsäure* schmilzt bei 202 bis 203°. Die *Diacetylmetasantonsäure* ist mit der Diacetylsantonsäure identisch. Das *Metasantonsäurechlorid* schmilzt bei 139°, seine Kristalle gehören dem trimetrischen Systeme an. Das schon 1878 von Valenta durch Behandeln von Santonsäure mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme dargestellte *Metasantonin* schmilzt bei 137°, verändert sich im Gegensatz zu dem Santonin beim Behandeln mit rauchender Salzsäure nicht und zeigt in Chloroformlösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -209°$. Das *Metasantoninoxim* ist im Wasser nicht, im Äther wenig, im Alkohol etwas leichter löslich, schmilzt bei 220° und zeigt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -337°$. Das durch Behandeln von Metasantonin mit Salzsäure und Zinkpulver gewonnene *Hydrometasantonin* ist in Äther wenig, in Alkohol und Essigsäure etwas leichter löslich, schmilzt bei 181 bis 182° und zeigt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -102{,}6°$. Das bei 196° schmelzende *Hydrometasantoninoxim* zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = -239°$. Die vom Verfasser schon früher (l. c.) dargestellte *α-Santonsäure* erhält man bei der Oxydation der Santonsäure und Metasantonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur. In Wasser und Alkohol ist sie leicht, in Äther wenig, in Chloroform und Benzol nicht löslich und schmilzt unter Wasserabspaltung bei 176°, indem sie gleichzeitig in das β-Santonsäureanhydrid übergeht. Das *Calciumsalz* ist ein weißer, flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag, das *Baryumsalz* ein ganz ähnlicher Niederschlag, das *Silbersalz* ein weißer, am Licht sich kaum verändernder Niederschlag. Der *Tetramethyläther* zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von

$(\alpha)_D = + 56{,}02^0$. Das in Äther wenig lösliche *Bianhydrid* schmilzt bei 134^0 und geht dabei in das β-Santonsäurebianhydrid über. Das *β-Santonsäuremonoanhydrid* kristallisiert aus Äther in kleinen, weißen, bei 192 bis 193^0 schmelzenden Prismen. Die aus dem Monoanhydrid durch Behandeln mit Wasser gewonnene *β-Santonsäure* kristallisiert viel schwerer aus Wasser wie die α-Santonsäure, geht beim Erhitzen auf 150^0 in das Monoanhydrid über und zeigt in wässeriger Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = + 29{,}16^0$. Das Calcium-, Baryum- und Silbersalz besitzen ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Salze der α-Santonsäure. Der *Tetramethyläther* schmilzt bei 99 bis 100^0 und verhält sich optisch inaktiv. Das *β-Santonsäurebianhydrid* ist in Äther wenig löslich und schmilzt bei 151^0. Die beim Erhitzen von α-Santonsäure mit Ätznatron auf 300^0 nach der Gleichung $C_{18}H_{18}O_8 + 2H_2O = H_2 + CO_2 + C_2H_4O_2 + C_{10}H_{16}O_6$ entstehenden *inaktive α-Santoronsäure* und *aktive β-Santoronsäure*[1]) wird durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser getrennt, worin die *inaktive α-Santoronsäure*, welche bei 125^0 schmilzt, schwerer löslich ist. Die *aktive β-Santoronsäure* wurde noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten. Die Baryumsalze der beiden Säuren sind in Wasser wenig löslich und bilden mikroskopische Kristalle. Die Silbersalze der beiden Säuren sind weiße, am Licht sich nicht verändernde Niederschläge. Der aus der inaktiven α-Santoronsäure dargestellte Methyläther ist flüssig und optisch inaktiv. Die bei dem Erhitzen der α-Santorsäure auf 260 bis 280^0 entstehende *Keto-β-santorsäure*[2]) kristallisiert aus Wasser in feinen, undurchsichtigen, unter Zersetzung in Wasser und das Anhydrid bei 213 bis 214^0 schmelzenden, rechtwinkligen Plättchen und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 128{,}1^0$. Aus Salzsäure kristallisiert sie in glänzenden, bei 216^0 schmelzenden Prismen und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 117{,}7^0$. Das *Barymsalz*, $C_{12}H_{14}O_5Ba$, ist ein weißer, in Wasser leicht löslicher Niederschlag. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{14}O_5Ag_2$, ist in Wasser wenig löslich und lichtbeständig. Das *Keto-β-santorsäureanhydrid*, welches auch beim Erhitzen der Keto-β-santorsäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid erhalten wird, bildet in Benzol und Äther wenig, in Essigsäureanhydrid leicht lösliche, glänzende, zwischen 152 und 186^0 schmelzende Nadeln. Der *Dimethyläther*, $C_{10}H_{14}O(COOCH_3)_2$, wird einmal aus dem Silbersalze

---

[1]) L. Francesconi, Gazz. chim. ital. 23, II, 457; JB. f. 1893, S. 1370 f. — [2]) JB. f. 1893, S. 1370 f.

mit Jodmethyl und dann auch aus der Säure mit Methylalkohol und gasförmiger Salzsäure erhalten, kristallisiert im ersteren Falle aus Äther in Tafeln, ist in Äther und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 90° und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D =$ — 106,6° und schmilzt im letzteren Falle bei 91 bis 92° und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D =$ — 111,8°. Der *Keto-β-santorsäure-Monomethyläther*, $C_{10}H_{14}O(-COOH, -COOCH_3) . {}^1/_2 H_2O$, bildet hexagonale, unter Verlust des Kristallwassers bei 90 bis 91° und im wasserfreien Zustande bei 135° schmelzende Tafeln und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D =$ — 94,3°. Das *Oxim der Keto-β-santorsäure* stellt undurchsichtige, bei 197 bis 198° schmelzende, in Wasser und Äther wenig, in Alkohol mäßig lösliche Nädelchen dar. Das *Oxim des Keto-β-santorsäure-Dimethyläthers*, $C_{14}H_{12}O_4NOH$, wird durch etwa einstündiges Kochen des Dimethyläthers in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Calciumcarbonat erhalten, kristallisiert aus wasserfreiem Äther in schönen, seideglänzenden, bei 120 bis 121° schmelzenden, in Wasser sehr schwer, in Äther wenig, in Alkohol mäßig löslichen Nadeln und zeigt ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = +$ 25,62°. Das durch etwa einstündiges Erhitzen des Dimethyläthers in methylalkoholischer Lösung mit salzsaurem Semicarbazid in Gegenwart von Natriumacetat gewonnene *Semicarbazid des Keto-β-santorsäure-Dimethyläthers* bildet glänzende, bei 168° schmelzende, in Äther wenig, in Alkohol leicht, in Wasser fast nicht lösliche Nadeln. Das beim fünf- bis sechsstündigen Erhitzen der α-Santorsäure (5 g) mit Ätznatron (20 g) bis auf 380 bis 400° entstehende *Santoron*[1]) ist ein farbloses, bei 170 bis 171° siedendes, optisch inaktives Öl. Das beim Erhitzen des Santorons in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Natriumbicarbonat sich bildende *Oxim des Santorons* erscheint in seideglänzenden, bei 117,5° schmelzenden, in Äther und Alkohol sehr leicht, in Ligroin wenig löslichen Nadeln. Das durch Lösen von Santoron (0,6 g), Hydroxylaminchlorhydrat (0,6 g) und Natriumacetat (0,8 g) in 80proz. Alkohol (20 ccm) gewonnene *Semicarbazon des Santorons*, $C_9H_{17}N_3O$, stellt bei 174 bis 175° schmelzende, in Äther sehr wenig, in Alkohol leicht lösliche Nadeln dar. Die Umwandlung des Santorons in *Santoren*[2]) gelingt am besten, wenn man dasselbe mit Jod und rotem Phosphor in kleinen Portionen

[1]) L. Francesconi, Gazz. chim. ital. 23, II, 457; JB. f. 1893, S. 1370 f. — [2]) Daselbst.

versetzt und kurze Zeit auf 160° erhitzt, und das so gewonnene *Santoren*, C_8H_{16}, siedet bei 133 bis 134°. Der bei der Destillation des Santorons hinterbleibende alkalische Rückstand enthält ein Gemisch von Fettsäuren, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die durch Eintropfen einer Lösung von Brom (12 ccm) in Chloroform (12 ccm) in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Santonsäure (10 g) in Chloroform (50 ccm) unter Zusatz von Wasser (3 bis 4 ccm) unter Lichtabschluß gewonnene *Triketosantonsäure*, $C_{15}H_{14}O_7$, kristallisiert aus Wasser in glänzenden, strohgelben, unter Zersetzung bei 234° schmelzenden, in Äther wenig, in Essigäther, Alkohol und siedendem Wasser leicht löslichen Nadeln und zeigt in alkoholischer Lösung ein spezifisches Drehungsvermögen von $(\alpha)_D = - 458,7°$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bleibt sie unverändert. Das *Baryumsalz*, $C_{15}H_{12}O_7Ba . 2 H_2O$, stellt einen goldgelben, in Wasser wenig löslichen Niederschlag dar. Der *Triketosantonsäure-Monoäthyläther*, $C_{14}H_{18}O_5-COOC_2H_5$, welcher am besten durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten wird, kristallisiert aus Essigäther auf Zusatz von Ligroin in großen, glänzenden, hellgelben, in Alkohol und Essigäther leicht, in Äther schwer, in Wasser sehr schwer löslichen, bei 157 bis 158° schmelzenden Nadeln. Den *Diäthyläther* zu erhalten, gelang auf keine Weise. Das beim Erhitzen der Säure (1 Mol.) in wässeriger Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuß (10 Mol.) entstehende *Dioxim*, $C_{15}H_{14}O_5(NOH)_2$, stellt eine harte, strohgelbe, in Äther, Alkohol und Wasser leicht lösliche, nicht kristallisierende Masse dar. Das durch etwa zehnstündiges Erhitzen der Triketosantonsäure in einer Lösung von 80 proz. Alkohol mit Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuß sich bildende *Dioximanhydrid*, $C_{15}H_{14}O_5(=N-, =N-)O$, erscheint als eine nicht kristallisierende, harte, pommeranzengelbe, in den gewöhnlichen Solvenzien lösliche und unter Zersetzung bei 140° schmelzende Masse. Das bei der Darstellung der Triketosantonsäure als Nebenprodukt entstehende *Tribrom-α-santonin*, $C_{15}H_{15}O_3Br_3$, wird am besten beim raschen Versetzen (innerhalb 30 Minuten) einer abgekühlten Lösung von Santonsäure (10 g) in Chloroform (50 ccm) unter Zusatz einiger Tropfen Wasser mit einer Lösung von Brom (12 ccm) in Chloroform erhalten. Es schmilzt bei 187 bis 188°, kristallisiert am besten aus einem Gemisch von Essigäther und Äther und ist in Essigäther mäßig, in Äther in der Wärme wenig, in der Kälte nicht löslich. Bezüglich der ausführlichen theoretischen Erörterungen über die Konstitution der hier beschriebenen Verbindungen muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. *Wt.*

Edgar Wedekind. Über die Oximierungsprodukte des Santonsäure-Methyläthers und deren optisches Verhalten[1]). — Verfasser fand, daß das bei 216 bis 217° schmelzende *Santoninoxim* beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt auf ca. 220° in *Santonin*, $C_{15}H_{18}O_3$, übergeht, das in fast farblosen, bei 171 bis 172° schmelzenden Kristallen erhalten wurde. Beim Behandeln des Santoninoxims in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Aluminiumamalgam wurde als Produkt nur ein nicht kristallisierender Sirup gewonnen, welcher nach einiger Zeit erhärtete und den Schmelzp. 180° zeigte. Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf den Santonsäure-Methyläther bildeten sich stets zwei Oxime, welche sich durch fraktionierte Kristallisation von einander trennen ließen. Das sich zuerst ausscheidende Oxim ist zweifellos das *normale Oxim des Santonsäure-Methyläthers*, $C_{16}H_{23}O_4N$, es bildet charakteristische, durchsichtige Tetraëder, ist wasserfrei, schmilzt bei 158 bis 159° und wird als das *α-Oxim* bezeichnet. Das aus den Mutterlaugen dieses α-Oxims erhaltene, als *β-Oxim des Santonsäure-Methyläthers* bezeichnete Oxim, $C_{16}H_{23}O_4N.H_2O$, kristallisiert in feinen, voluminösen Nadeln und schmilzt bei 193 bis 194°. Beide Oxime besitzen entgegengesetztes spezifisches Drehungsvermögen. Während das α-Oxim in alkoholischer Lösung das spezifische Drehungsvermögen $\alpha_D = -40{,}6^0$ zeigt, hat das β-Oxim ebenfalls in alkoholischer Lösung das spezifische Drehungsvermögen $\alpha_D = +18{,}15^0$. Bei der versuchten Spaltung der beiden Oxime vermittelst verdünnter Schwefelsäure ergab es sich, daß stets nur Verseifung ohne Abspaltung der Oximidogruppe eintrat, es ergaben sich aber interessante Unterschiede in bezug auf Vorzeichen und Größe der Drehung in den Reaktionsprodukten. *Wt.*

A. Andreocci. Stereoisomerie der Desmotroposantonine und der santonigen Säuren[2]). — Verfasser erhielt durch Kristallisation eines Gemisches des bei 156° schmelzenden, rechtsdrehenden Acetyldesmotroposantonins und des bei 154° schmelzenden, linksdrehenden Acetyldesmotroposantonins ein neues *Acetyldesmotroposantonin*, $C_{15}H_{17}O_2{-}O{-}C_2H_3O$, welches in großen, glänzenden, bei 142° schmelzenden Prismen kristallisierte und in Essigsäure schwerer löslich war, als die beiden Komponenten. Von diesen drei Acetyldesmotroposantoninen zeigte das linksdrehende, bei 154° schmelzende, das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{24^0} = -190{,}0^0$, das bei 156° schmelzende, rechtsdrehende das spezifische Drehungs-

[1]) Ber. 32, 1411—1415. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 8, I, 80—86; Gazz. chim. ital. 29, I, 513—516.

vermögen $[\alpha]_D^{24^0} = + 93,6^0$ und das neu dargestellte, bei 142° schmelzende das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{24^0} = - 12,8^0$. Wird das bei 142° schmelzende Acetyldesmotroposantonin in essigsaurer Lösung in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt, so wird die Acetylgruppe abgespalten und man erhält das Gemisch der beiden Desmotroposantonine, aus welchen die beiden ursprünglichen Acetyldesmotroposantonine entstanden sind. Wird dieses Gemisch aus Alkohol kristallisiert, so kristallisiert zuerst das schwerer lösliche, bei 260° schmelzende *d-Desmotroposantonin* und dann das bei 194° schmelzende *l-Desmotroposantonin* aus. Das bei 146° schmelzende *racemische Acetyldesmotroposantonin* dagegen gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure in essigsaurer Lösung das bei 198° schmelzende *racemische* Desmotroposantonin, welches sich durch Kristallisation aus Alkohol nicht spalten läßt. Das bei 142° schmelzende, eine aktive Doppelverbindung darstellende *Acetyldesmotroposantonin* hält Verfasser für eine teilweise racemische Verbindung, dagegen sieht er die desmotroposantonige Säure, das bei 260° schmelzende Desmotroposantonin und ihre Verbindungen als einfache Formen an. Die *Desmotroposantonine*, welche drei ungleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, müssen in acht optisch-aktiven Isomeren und vier racemischen Modifikationen vorkommen. Die zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthaltenden *santonigen Säuren* müssen in vier optisch aktiven Isomeren und zwei racemischen Modifikationen vorkommen. Von den santonigen Säuren sind bekannt: die bei 180° schmelzende *d-santonige Säure* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = + 74,8^0$ in alkoholischer Lösung, die bei 180° schmelzende *l-santonige Säure* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = - 74,4^0$ in alkoholischer Lösung, die bei 153° schmelzende *r-santonige Säure* und die bei 175° schmelzende *desmotroposantonige Säure* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = - 53,3^0$ in alkoholischer Lösung. Von den Desmotroposantoninen sind bekannt: das bei 194° schmelzende *l-Desmotroposantonin* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = - 139^0$; das bei 189 bis 190° schmelzende *Isodesmotroposantonin* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $+ 128,8^0$; das bei 198° schmelzende *r-Desmotroposantonin* und das bei 260° schmelzende *Desmotroposantonin* mit einem spezifischen Drehungsvermögen von $+ 110,3^0$. *Wt.*

C. Graebe und J. Buenzod. Über Anilinsalze der Phtalsäuren [1]. — Im Hinblick auf die von Graebe [2] festgestellte Tat-

[1] Ber. 32, 1991—1995. — [2] Ber. 29, 2802; JB. f. 1896, S. 1812 f.

sache, daß die Phtalsäure sich nur mit 1 Mol. Anilin verbindet, und daß das phtalsaure Anilin bei 90 bis 100° wieder quantitativ in Phtalsäure und Anilin zerfällt, untersuchten die Verfasser die Substitutionsprodukte und die Isomeren der Phtalsäure auf ihr Verhalten gegen Anilin. Sie fanden, daß von den Oxy-, Chlor-, Brom- und Nitroderivaten die Monosubstitutionsprodukte sich gleichfalls nur mit 1 Mol. Anilin verbinden, daß die hier entstehenden Salze aber viel beständiger sind und das Anilin fester gebunden halten, was benutzt werden kann, um die Phtalsäure ziemlich scharf von ihren Monosubstitutionsprodukten zu trennen. Die Dichlor- und Tetrachlorphtalsäure vereinigen sich mit 2 Mol. Anilin. Während Iso- und Terephtalsäure sich nicht mit Anilin verbinden, vereinigen sich Nitroiso- und Nitroterephtalsäure mit 1 Mol. und Dichlorterephtalsäure und Dichlorhydroterephtalsäure mit 2 Mol. Anilin. *3-Nitrophtalsaures Anilin*, $C_6H_3(NO_2)(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, durch Versetzen von 3-Nitrophtalsäure in alkoholischer Lösung mit Anilin gewonnen, bildet hellgelbe, in Alkohol und Äther fast nicht, in Wasser in der Kälte wenig, in der Wärme leicht lösliche Blättchen. Beim Erhitzen auf 120 bis 130° gibt es neben wenig freier Säure *3-Nitrophtalanil*, $C_6H_3(NO_2)(-CO-, -CO-)N-C_6H_5$, welches bei 134° schmilzt und in Wasser unlöslich, dagegen in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Das *4-nitrophtalsaure Anilin*, $C_6H_3(NO_2)(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, ist in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 181 bis 182° und liefert bei längerem Erhitzen auf 120 bis 130° neben wenig freier Säure bei 192° schmelzendes *4-Nitrophtalanil*, $C_{14}H_8N_2O_4$. Das *4-oxyphtalsaure Anilin*, $C_6H_3(OH)(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, kristallisiert in farblosen, in heißem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte wenig löslichen, bei 159° unter Wasserverlust schmelzenden Blättchen und wird beim Schmelzen rasch in das bei 251° schmelzende, in Wasser nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht lösliche *4-Oxyphtalanil*, $C_6H_3(OH)(-CO-, -CO-)NC_6H_5$, übergeführt. Das *4-chlorphtalsaure Anilin*, $C_6H_3Cl(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, welches bei 151° schmilzt und in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, geht beim Erhitzen auf 160 bis 170° fast quantitativ in das bei 174° schmelzende, in Alkohol in der Kälte kaum, in der Wärme etwas leichter lösliche *4-Chlorphtalanil*, $C_{14}H_8NClO_2$, über. Das durch Behandeln von 3,4-Dichlorphtalsäure (1 Mol.-Gew.) in alkoholischer Lösung mit Anilin (2 bis 2½ Mol.-Gew.) gewonnene *3,4-dichlorphtalsaure Anilin*,

$C_6H_2Cl_2(COOH.NH_2C_6H_5)_2$, stellt einen kristallinischen, bei 163° unter Zersetzung schmelzenden, in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme ziemlich leicht löslichen Niederschlag dar, verliert beim Erhitzen auf 100° 1 Mol. Anilin und gibt beim Erhitzen auf 120 bis 130° neben wenig regenerierter Säure bei 170 bis 171° schmelzendes und in Alkohol wenig lösliches *3,4-Dichlorphtalanil*, $C_{14}H_7NCl_2O_2$. Das *tetrachlorphtalsaure Anilin*, $C_6Cl_4(COOH.NH_2C_6H_5)_2$, ist in Wasser und Äther nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme etwas leichter löslich, und wird beim Erhitzen auf 120 bis 130° vollkommen in das bei 268 bis 269° schmelzende *Tetrachlorphtalanil*, $C_6Cl_4(-CO-, -CO-)NC_6H_5$, verwandelt. Das *nitroterephtalsaure Anilin*, $C_6H_3(NO_2)(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, welches bei 191° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist, spaltet sich beim Erhitzen auf 120° glatt in seine Komponenten. Das *dichlorterephtalsaure Anilin*, $C_6H_2Cl_2(-COOH.NH_2C_6H_5)_2$, bildet farblose, beim raschen Erhitzen bei 170 bis 175° sich zersetzende und dann bei 204 bis 205° schmelzende Kristalle und verliert beim längeren Erhitzen auf 120° alles Anilin. Das *dichlordihydroterephtalsaure Anilin*, $C_6H_4Cl_2(COOH.NH_2C_6H_5)_2$, ist farblos, schmilzt bei 180° und verliert beim Erhitzen auf 120° nach einiger Zeit alles Anilin. Das in Alkohol schwer lösliche *5-nitroisophtalsaure Anilin*, $C_6H_3(NO_2)(-COOH.NH_2C_6H_5, -COOH)$, endlich schmilzt beim raschen Erhitzen bei 165°, wird dann fest und schmilzt wieder bei 192 bis 193°. *Wt.*

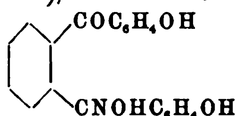
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung der am Stickstoff substituierten Halogenverbindungen des Phtalimids. [D. R.-P. Nr. 102068][1]. — Durch Einwirkung der Halogene auf die salzartigen Verbindungen des Phtalimids mit Metallen wird der Wasserstoff der Imidgruppe durch Halogen ersetzt. Die bisher noch nicht dargestellten *Verbindungen* haben sich als vorzügliche Antiseptika, beispielsweise bei Hautkrankheiten, erwiesen. *Sd.*

Franz Sachs in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Oxymethylphtalimid. [D. R.-P. Nr. 104624][2]. — Phtalimid wird mit Formaldehyd mit oder ohne Druck erhitzt. Das entstehende Kondensationsprodukt, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>NCH_2OH$, soll als Wundantiseptikum Verwendung finden. *Sd.*

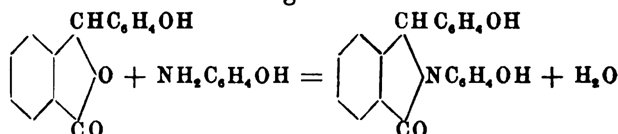
---

[1]) Patentbl. 20, 300. — [2]) Daselbst, S. 694; vergl. JB. f. 1898, S. 1859.

Hans Meyer. Über die Konstitution des Phenolphtaleïns[1]). — Auf Grund seiner Untersuchung über die Konstitution des *Phenolphtaleïns* gelangt Verfasser zu folgenden Schlußfolgerungen. Das *Phenolphtaleïn* besitzt in alkalischer (gefärbter) Lösung symmetrische Struktur; in neutraler oder entfärbter alkalischer Lösung reagiert es als Lacton. Der Übergang der Lacto- in die Diketoform entspricht der ohne Ringsprengung durch Alkali erfolgenden Umlagerung der ungesättigten Phtalide in Diketohydrindenderivate. Die Rückverwandlung in die unsymmetrische Form findet in der Benzilsäureumlagerung ihr Analogon. Alkaliunlösliche Phtaleïne werden auch durch konzentrierte Säuren in (gefärbte) symmetrisch konstituierte Lösung übergeführt. Diese Theorie wird bewiesen durch das Verhalten des Friedländerschen *Phenolphtaleïnoxims*[2]), welches die Formel



besitzt, gegen Hydroxylaminchlorhydrat und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, vor allem aber durch die Synthese des reduzierten Phenolphtaleïns aus Oxyphenylphtalid und Paraamidophenol, die nach der Gleichung



verläuft. Beim Erhitzen des in der zehnfachen Menge Alkohol suspendierten *Phenolphtaleïnoxims* mit einer konzentrierten, wässerigen Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat auf dem Wasserbade wurde nämlich nicht das erwartete Dioxim erhalten, sondern das aus diesem durch Abspaltung von 1 Mol. Amidophenol entstandene *p-Oxyphtalanil*, $C_{14}H_9NO_3$, welches aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feinen, farblosen, stark silberglänzenden, bei 292° (uncorr.) schmelzenden, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Essigäther ebenfalls, dagegen in Wasser nicht löslichen Schuppen gefällt wird. In den fixen Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Farbe; seine farblose Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett. Es erwies sich als völlig identisch mit dem schon

[1]) Monatsh. Chem. 20, 337—368; Wien. Akad. Ber. 108, IIb, 67—98. — [2]) Ber. 26, 174; JB. f. 1893, S. 1378 f.

von Piutti[1]) aus Phtalsäureanhydrid und p-Amidophenol gewonnenen p-Oxyphenylphtalimid. Wird das Friedländersche Phenolphtaleïnoxim ferner mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol oder Wasser kurze Zeit gelinde erwärmt, so verwandelt es sich unter Amidophenolabspaltung in ein *p-Oxyphenylphtalazon*, $C_{20}H_{14}N_2O_2$, welches ebenfalls aus Oxybenzoylbenzoësäure entsteht und feine, farblose, am Licht sich allmählich gelb oder grünlich färbende, bei 272° schmelzende, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in Alkalien schwer, in Wasser nicht lösliche Nadeln bildet, von konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen wird und Oxydationsmitteln gegenüber keinerlei Farbenreaktion zeigt. Die Synthese des reduzierten *Phenolphtaleïns* endlich wurde in der Weise vollführt, daß das schon von Bistrzycki und Oehlert[2]) beschriebene Oxyphenylphtalid durch Reduktion der o-Oxybenzoylbenzoësäure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure dargestellt und mit p-Amidophenol zusammengeschmolzen wurde. Das hierbei entstehende Produkt kristallisierte aus Alkohol in feinen, farblosen, bei 252 bis 256° schmelzenden Nadeln und erwies sich als völlig identisch mit dem Reduktionsprodukte des Phenolphtaleïns. Indem hierdurch der Nachweis geliefert ist, daß dem Reduktionsprodukte des Phenolphtaleïns die in der oben aufgestellten Gleichung angegebene Formel zukommt, ist auch die symmetrische Konfiguration des Phenolphtaleïns bewiesen. Wt.

Richard Meyer und Leo Friedland. Zur Kenntnis des Fluorans[3]). — Im Anschluß an ihre frühere Untersuchung über das *Fluoran*[4]) stellten die Verfasser noch ein *Mononitro-* und ein zweites *Dinitrofluoran* und eine *2,7-Dinitrohydrofluoransäure* dar. Das durch einstündiges Erhitzen von Fluoran in Eisessiglösung (50 ccm) mit Salpetersäure (50 ccm) vom spez. Gew. 1,5 dargestellte *Mononitrofluoran*, $C_{20}H_{11}O_3(NO_2)$, kristallisiert aus Eisessig in rhombischen, bei 200 bis 202° schmelzenden, in alkoholischer Kalilauge in der Kälte nicht, in der Wärme wenig löslichen Tafeln und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe, nicht fluorescierende Lösung. Durch Behandeln mit einer mit rauchender Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung von kristallisiertem Zinnchlorür (10 g) wird es (4 g) zu *Monoamidofluoran*, $C_{20}H_{11}O_3(NH_2)$, reduziert, welches aus Alkohol in farblosen, bei 225 bis 228°

[1]) Gazz. chim. ital. 16, 252; JB. f. 1886, S. 1451 ff. — [2]) Ber. 27, 2632; JB. f. 1894, S. 1530 f. — [3]) Ber. 32, 2108—2112. — [4]) Ber. 31, 1739; JB. f. 1898, S. 1866.

schmelzenden Schuppen kristallisiert, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, in der Wärme in Rot übergehender Farbe und sehr schwach grüner Fluorescenz, in alkoholischer Kalilauge in der Kälte nicht, in der Wärme dagegen lösen. Aus diesem Monoamidofluoran ein Monooxyfluoran zu erhalten, gelang nicht. Das durch acht Minuten langes Erwärmen von *Fluoran* (10 g) mit Salpetersäure (100 ccm) vom spez. Gew. 1,5 auf dem Wasserbade gewonnene *iso-Dinitrofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NO_2)_2$, kristallisiert aus Eisessig in dicken, bei 217 bis 220° schmelzenden, in alkoholischer Kalilauge in der Kälte nicht, in der Wärme schwer und in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz löslichen Nadeln. Durch 20 Minuten langes Kochen mit einer Lösung von Zinnchlorür (10 g) in Alkohol (10 ccm) und rauchender Salzsäure (10 ccm) wird es (2 g) in *iso-Diamidofluoran*, $C_{20}H_{10}O_3(NH_2)_2$, umgewandelt, welches, aus Alkohol kristallisiert, kleine, rhombische, stark doppelbrechende, bei 237 bis 240° schmelzende, mit alkoholischer Kalilauge keine Färbung gebende und gegen konzentrierte Schwefelsäure sich ebenso wie das Monoamidofluoran verhaltende Kriställchen bildet. Das iso-Diamidofluoran in ein Dioxyfluoran überzuführen, gelang nicht. Die durch vierstündiges Erhitzen von 2,7-Dinitrofluoran (5 g) mit alkoholischem Schwefelammonium (70 ccm) auf dem Wasserbade erhaltene *2,7-Dinitrohydrofluoransäure*, $C_{20}H_{12}O_3(NO_2)_2$, endlich kristallisiert aus Eisessig in großen, flachen, bei 245 bis 247° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Sie unterscheidet sich von dem 2,7-Dinitrofluoran durch ihre viel größere Löslichkeit in Alkohol, sowie durch ihre sauren Eigenschaften. In alkoholischer Kalilauge löst sie sich farblos, beim Kochen wird die Lösung intensiv kirschrot. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird. *Wt.*

Walther Loeb. Über das Verhalten des Eudoxins[1]). — Das *Eudoxin*, welches das *basische Wismutsalz des Tetrajodphenolphtaleïns (Nosophens)* darstellt, wird durch Natronlauge selbst in der stärksten Verdünnung in das *Natriumsalz*, durch Salzsäure und daher auch durch den Magensaft in das *Tetrajodphenolphtaleïn (Nosophen)* übergeführt. *Wt.*

Ludwig Gattermann. Über Thiofluoresceïn und einige Derivate der Phtaleïne[2]). — Verfasser erhielt das *Thiofluoresceïn*, $C_{20}H_{12}S_2O_3$, durch etwa halbstündiges Kochen von 5 g fein ge-

---

[1]) Arch. Anat. Phys. [His-Engelmann], Physiol. Abt. 1899, Supplementband, S. 31—35; Ref. Chem. Centr. 70, II, 481. — [2]) Ber. 32, 1127—1135.

pulvertem Fluoresceïnchlorid mit 50 ccm frisch dargestelltem, alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Nach beendeter Reaktion wurde von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert, das intensiv blau gefärbte Filtrat mit Wasser verdünnt und vorsichtig mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wodurch das *Thiofluoresceïn* in Gestalt eines grauweißen, mitunter auch schwach rötlich gefärbten Pulvers abgeschieden wurde, das auf keine Weise kristallisiert erhalten werden konnte. In Alkohol, Äther und Benzol ist es fast nicht, in Schwefelkohlenstoff ziemlich schwer löslich, in wässerigen Alkalien und Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe, bei 300° ist es noch nicht geschmolzen. Beim längeren Stehen an der Luft wird die blaue, alkalische Lösung des Thiofluoresceïns infolge von Oxydationsvorgängen schließlich völlig farblos. Erwärmt man die blaue alkalische Lösung mit Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, beim Stehen an der Luft wird die Leukoverbindung aber unter Blaufärbung wieder oxydiert. Der durch halbstündiges Erhitzen von 1 g Fluoresceïnchlorid mit 1 g Thiophenol und 0,5 g Kali in alkoholischer Lösung erhaltene *Phenylester des Thiofluoresceïns*, $C_{32}H_{20}S_2O_3$, kristallisiert aus Eisessig in farblosen, bei 197 bis 198° schmelzenden Nadeln. Der durch zwei- bis dreistündiges Kochen einer Lösung von 0,4 g metallischem Natrium in 30 g absolutem Alkohol mit 2 g o-Thiokresol und 3 g Fluoresceïnchlorid gewonnene *o-Tolylester des Thiofluoresceïns*, $C_{34}H_{24}S_2O_3$, bildet, aus Eisessig kristallisiert, kleine, zu Warzen vereinigte, farblose, bei 200 bis 201° schmelzende Prismen. Der aus Fluoresceïnchlorid und Thioguajakol dargestellte *Thioester*, $C_{34}H_{24}S_2O_5$, kristallisiert aus Eisessig in schwach rosa gefärbten, bei 212 bis 213° schmelzenden Nadeln und wird durch Einwirkung von gasförmigem Brom in ein grün schillerndes, metallisch glänzendes, in Chloroform mit prachtvoll eosinroter Farbe sich lösendes Pulver umgewandelt. Der aus Fluoresceïnchlorid und Thioguäthol gewonnene *Thioester*, $C_{36}H_{28}S_2O_5$, bildet, aus Eisessig kristallisiert, lange, fleischfarbene, bei 187° schmelzende Nadeln und gibt beim Behandeln mit Brom ebenfalls einen Farbstoff, der ein metallisch grün schillerndes, amorphes Pulver darstellt und sich in Chloroform mit intensiv fuchsinroter Farbe löst. Der endlich aus Fluoresceïnchlorid und Methoxythiokresol gewonnene *Thioäther*, $C_{36}H_{28}S_2O_5$, kristallisiert aus Eisessig in fleischfarbenen, bei 144 bis 145° schmelzenden Nadeln. — Das schon aus dem D. R.-P. Nr. 52211 bekannte und auch von Hall[1])

[1]) Chem. News **67**, 93—94; JB. f. 1893, S. 1382 f.

und von Errera und Bertò[1]) schon beschriebene *Dinitrophenolphtaleïn*, $C_{20}H_{12}N_2O_8$, wurde von dem Verfasser durch Behandeln einer Lösung von 10 g Phenolphtaleïn in 100 g Eisessig mit einem Gemisch von 7 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 und von 21 g konzentrierter Schwefelsäure, wobei die Temperatur stets unter 20° gehalten wurde, in gelben, bei 195° schmelzenden und in Alkalien mit orangegelber Farbe löslichen Kristallen erhalten. Beim Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat wird es nicht in ein Thiophtaleïn übergeführt, sondern der Nitrokörper wird nur zu *Diamidophenolphtaleïn*, $C_{20}H_{16}N_2O_4$, reduziert, welches ebenfalls auch bei der Reduktion des Dinitrokörpers (5 g) in Eisessiglösung (50 g) mit einer Lösung von Zinnchlorür (13 g) in konzentrierter Salzsäure entsteht. Es stellt ein hellgraues, kristallinisches Pulver dar und löst sich in Alkalien mit intensiv blauer Farbe auf. — Im weiteren beschrieb Verfasser einige von ihm dargestellte Phenylhydrazide der Phtaleïne. Das durch halbstündiges Erhitzen von Fluoresceïn (3 g) mit reinem Phenylhydrazin (10 g) gewonnene *Phenylhydrazid des Fluoresceïns*, $C_{26}H_{18}N_2O_4$, bildet farblose, in kaltem Äther schwer, in Alkohol und Eisessig leichter lösliche Kristalle, welche sich in Alkalien farblos, aber mit Fluorescenz lösen. Das durch etwa achtstündiges Kochen von Fluoresceïnchlorid (2 g) mit Phenylhydrazin (8 g) dargestellte *Phenylhydrazid des Fluoresceïnchlorids*, $C_{26}H_{16}N_2Cl_2O_2$, kristallisiert auf Zusatz von heißem Alkohol zu seiner Chloroformlösung in farblosen, bei 265° schmelzenden, in Alkalien löslichen Nadeln. Das durch sechsstündiges Erhitzen von Phenolphtaleïn (2 g) mit Phenylhydrazin (8 g) gewonnene *Phenylhydrazid des Phenolphtaleïns*, $C_{26}H_{20}N_2O_3$, scheidet sich aus seiner Lösung in Eisessig auf Zusatz von heißem Wasser in farblosen Nadeln aus, welche sich in Alkalien anfangs farblos lösen. Infolge einer allmählichen Spaltung tritt aber nach einiger Zeit Rotfärbung ein. Wie die Anilide der Phtaleïne gehen auch die Hydrazide beim Erwärmen in alkalischer Lösung mit Halogenalkylen in ungefärbte Ester über. So erhält man den *Dimethyläther des Fluoresceïnphenylhydrazids*, $C_{28}H_{22}N_2O$, durch einhalb- bis einstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 0,8 g reinem Kali mit 3 g Fluoresceïnphenylhydrazid und 2,5 g Jodmethyl und Umkristallisieren aus Eisessig unter Zusatz von heißem Wasser in Form farbloser, seideglänzender, bei 227 bis 228° schmelzender Nadeln. Der in analoger Weise dargestellte *Diäthyläther des*

---

[1]) Gazz. chim. ital. 26, I, 264—274; JB. f. 1896, S. 1383.

Fluoresceïnphenylhydrazids, $C_{30}H_{26}N_2O_4$, bildet schwach gelblich gefärbte, seideglänzende, bei 247 bis 248° schmelzende Nadeln. Der *Dimethyläther des Phenolphtaleïnphenylhydrazids*, $C_{28}H_{24}N_2O_3$, erscheint in schwach gelblich gefärbten, bei 228° schmelzenden Nadeln und der *Diäthyläther des Phenolphtaleïnfluoresceïns*, $C_{30}H_{28}N_2O_3$, stellt farblose, bei 241 bis 242° schmelzende Nadeln dar. Bei der Verseifung mit Salzsäure unter Druck liefern diese Ester der Hydrazide die von O. Fischer[1]) beschriebenen, farblosen Dialkylester des Fluoresceïns bezw. Phenolphtaleïns. Beim Erhitzen endlich des Hydrazids des Fluoresceïns mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wurde ein stickstofffreier Körper in Form braunroter, lebhaft glänzender Blätter erhalten, welcher als eine *molekulare Verbindung von Fluoresceïn mit Salzsäure* von der Formel $C_{20}H_{12}O_5 + HCl$ erkannt wurde und auch beim Erhitzen von Fluoresceïn (1/2 g) mit konzentrierter Salzsäure (20 ccm) im geschlossenen Rohre entstand. Durch Alkalien wird er wieder in Säure und Fluoresceïn gespalten. *Wt.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β-Oxycumarincarbonsäureestern. [D. R.-P. Nr. 102096][2]). — Durch Wechselwirkung von Natriummalonsäureestern mit Salicylsäurechloriden oder deren Acidylderivaten erhält man *β-Oxycumarinsäureester*. *Sd.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Verfahren zur Darstellung von β-Oxycumarinen [D. R.-P. Nr. 102097][3])“ werden die nach dem obigen Patent erhaltenen β-Oxycumarincarbonsäureester durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge direkt in *β-Oxycumarine* übergeführt. Die neuen Körper sollen gleich den β-Oxycumarincarbonsäureestern sowohl als Ausgangsmaterial für neue Verbindungen, wie auch pharmazeutischen Zwecken dienen. *Sd.*

Nach einem weiteren Patent derselben Firma „Verfahren zur Darstellung von β-Oxycumarinderivaten [D. R.-P. Nr. 102746][4])“ werden anstatt der Natriummalonsäureester die Natriumsalze von β-Ketonsäureestern, z. B. Natriumacetessigester, auf das in trockenem Äther gelöste Acetylsalicylsäurechlorid einwirken gelassen. Das *α-Acetyl-β-oxycumarin* bildet feine, in Alkalien und kohlensauren Alkalien lösliche Nadeln vom Schmelzp. 132°. *Sd.*

Ludwig Wolff. Über die Synthese der Uvitinsäure aus Brenztraubensäure[5]). — Verfasser fand, daß bei der von Finck[6])

[1]) Ber. 26, 2236, 3077; 27, 2790, 2793: JB. f. 1893, S. 1381 f.; f. 1894, S. 1559 f. — [2]) Patentbl. 20, 301. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst, S. 350. — [5]) Ann. Chem. 305, 125—153. — [6]) Daselbst 122, 182.

durch Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser bewirkten Synthese der *Uvitinsäure* die Reaktion in zwei Phasen verläuft, indem als Zwischenprodukt zunächst *Methyldihydrotrimesinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6$, entsteht, so daß sich die Bildung der Uvitinsäure aus der Brenztraubensäure durch die beiden Gleichungen: I. $4 C_3H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_6 + C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ und II. $C_{10}H_{10}O_6 = C_9H_8O_4 + CO_2 + 2 H$ ausdrücken läßt. Man erhält die *Methyldihydrotrimesinsäure (1-Methyl-$\Delta^{2,4}$-dihydrobenzol-1, 3, 5-tricarbonsäure)*, $C_{10}H_{10}O_6$, durch zweistündiges Erhitzen einer unter Kühlung mit Brenztraubensäure (100 g) versetzten Lösung von Ätznatron (200 g) in Wasser (400 g) im Wasserbade und Zersetzen der vom ausgeschiedenen Natriumoxalat abfiltrierten Lösung unter guter Kühlung mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) in Gestalt eines weißen, sandigen Pulvers. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie mit 1 Mol. Kristallwasser in glänzenden, in Alkohol und Aceton leicht, in Äther weniger leicht, in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser schwer löslichen Blättchen. Sie zersetzt sich bei etwa 195° unter Kohlensäureentwickelung und schmilzt dann bei 245 bis 250°. Sie zeigt die Baeyersche Permanganatreaktion und reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Mit Brom gibt sie bei Gegenwart von Äther oder Schwefelkohlenstoff kein Additionsprodukt, nimmt dagegen beim Behandeln mit Natriumamalgam leicht Wasserstoff auf unter Bildung von Tetrahydrosäuren. Beim Kochen mit Barytwasser geht sie langsam in Uvitinsäure über, und beim Kochen mit Wasser wird sie rasch unter Bildung verschiedener hydrierter, aromatischer Säuren zersetzt. Das *neutrale Baryumsalz*, $(C_{10}H_7O_6)_2Ba_3 . 8^1/_2 H_2O$, stellt einen fein kristallinischen, in heißem Wasser ziemlich leicht löslichen Körper dar. Der *neutrale Methyläther*, $C_7H_7(COOCH_3)_3$, kristallisiert aus Äther-Ligroin in kleinen, bei 76° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sehr leicht, in Ligroin weniger, in Wasser und Natronlauge sehr schwer löslichen Blättchen. Die Isolierung der Methyldihydrotrimesinsäure bei der Finckschen Synthese der Uvitinsäure gelingt ohne Schwierigkeiten in der Weise, daß man eine Lösung von Barythydrat (35 g) in Wasser (150 g) mit Brenztraubensäure (10 g) versetzt, samt dem entstandenen Niederschlage zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, von dem viel oxalsaures Baryum enthaltenden Niederschlage abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure zersetzt, wobei die Methyldihydrotrimesinsäure ausfällt. Beim andauernden Kochen mit heiß gesättigter, wässeriger Barythydratlösung geht sie, wie schon oben erwähnt, in Uvitinsäure über. Beim Erhitzen auf 200 bis 240° zersetzt sie sich unter

Kohlensäureabspaltung, und in dem hierbei entstehenden Produkte wurde das Vorhandensein von Uvitinsäure, Dihydrouvitinsäure und von vier Tetrahydrouvitinsäuren, neben zwei weiteren, noch nicht isolierten Säuren nachgewiesen. Die aus dem in heißem Wasser schwer löslichen Anteil des Schmelzproduktes gewonnene *Uvitinsäure*, $C_9H_8O_4$, kristallisiert aus heißem, verdünnten Methylalkohol in weißen, bei 290 bis 291° schmelzenden Nädelchen und gab ein in Wasser schwer lösliches, $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltendes *Calciumsalz*, $C_9H_6O_4Ca \cdot 1^1/_2 H_2O$. Die neben der Uvitinsäure beim Auskochen des Schmelzproduktes mit Wasser erhaltene *$\Delta^{2,4}$-Dihydrouvitinsäure*, $C_9H_{10}O_4$, wurde von dieser durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, verdünntem Alkohol und schließlich aus verdünntem Aceton getrennt. Sie bildet kleine, bei 235 bis 236° schmelzende, in Alkohol und Aceton ziemlich leicht, in Äther, Chloroform und kaltem Wasser ziemlich schwer, in siedendem Wasser etwas leichter löslichen Prismen, zeigt die Baeyersche Permanganatreaktion ausgezeichnet, reduziert dagegen Fehlingsche Lösung nur langsam. Das *Baryumsalz*, $C_9H_8O_4Ba$ $2^1/_2 H_2O$, ist ein fein kristallinischer, in Wasser ziemlich leicht löslicher Körper. Das *Calciumsalz* ist in Wasser etwas schwerer löslich und scheint $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser zu enthalten. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gibt die Dihydrouvitinsäure je nach den Versuchsbedingungen kleine Mengen von Uvitinsäure bezw. Trimesinsäure, bei mehrstündigem Kochen mit 20proz. Natronlauge geht sie ebenfalls in Uvitinsäure über, durch Natriumamalgam wird sie in die Δ^4-Tetrahydrouvitinsäure übergeführt. Von den in der Schmelze der Methyldihydrotrimesinsäure sich findenden vier Tetrahydrouvitinsäuren konnte nur die bei 223 bis 224° schmelzende Säure als die Δ^4-Tetrahydrouvitinsäure bestimmt werden, die anderen drei werden als α-, β- und γ-Säure unterschieden. Die bei 223 bis 224° schmelzende *Δ^4-Tetrahydrouvitinsäure*, $C_9H_{12}O_4$, scheint mit der aus der Dihydrouvitinsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehenden Säure identisch zu sein. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in sternförmigen Formen oder spitzen Täfelchen, sublimiert gegen 250° in langen Nadeln und ist in Äther und kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. Die *α-Tetrahydrouvitinsäure*, $C_9H_{12}O_4$, bildet, aus Wasser kristallisiert, große, ausgezackte, in Alkohol, Äther und heißem Wasser leicht lösliche, bei 179 bis 180° schmelzende Tafeln. Die *β-Tetrahydrouvitinsäure*, $C_9H_{12}O_4$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in langen, bei 168 bis 169° schmelzenden Nadeln, aus verdünnt

methylalkoholischer Lösung in dicken Prismen aus. Die *γ-Tetrahydrouvitinsäure* endlich wurde nur in Gestalt eines farblosen, bei langem Stehen sich in eine zähe Masse verwandelnden Sirups erhalten, sie ist zweifellos identisch mit der Finckschen Uvitonsäure. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, reduziert momentan Kaliumpermanganat und Fehlingsche Lösung in der Wärme. Beim Kochen mit 20proz. Natronlauge geht sie in die bei 179 bis 180° schmelzende α-Tetrahydrouvitinsäure und andere Produkte über. Das *Calciumsalz*, $C_9H_{10}O_4Ca . H_2O$, bildet ein amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Beim Behandeln der Methyldihydrotrimesinsäure (6 g) in einer Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat (6 g) in Wasser (100 g) mit 4proz. Natriumamalgam (200 g) wurde *Methyltetrahydrotrimesinsäure*, $C_{10}H_{12}O_6$, erhalten, welche aus heißem Wasser in feinen, zu Wärzchen sich zusammensetzenden, bei 220 bis 222° unter sehr langsamer Gasentwickelung schmelzenden, in Alkohol, Aceton und heißem Wasser leicht löslichen Nadeln kristallisiert, die manchmal 1 Mol. Kristallwasser enthielten. Diese Tetrahydrosäure zeigt die Permanganatreaktion, reduziert Fehlingsche Lösung, gibt im Gegensatz zur Methyldihydrotrimesinsäure beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure nur sehr wenig Uvitinsäure und wird durch heißes Wasser nicht zersetzt. Beim Erhitzen für sich auf 230 bis 240° geht sie unter Kohlensäureabspaltung in die bei 179 bis 180° schmelzende α-Tetrahydrouvitinsäure über, welche, falls die Kohlensäureabspaltung ohne Umlagerung erfolgt ist, dann die Konstitution Δ^4 besäße und das geometrische Isomere der bei 223 bis 224° schmelzenden Säure wäre. Durch sehr verdünnte Kaliumpermanganatlösung wird die Methyldihydrotrimesinsäure schon in der Kälte fast vollständig verbrannt, dagegen durch konzentrierte Kaliumpermanganatlösung und ebenso beim Kochen mit Salpetersäure teilweise in Uvitinsäure übergeführt. Besser ist die Ausbeute an Uvitinsäure bei Verwendung von Eisenammoniakalaun als Oxydationsmittel. In sehr guter Ausbeute erhält man die *Uvitinsäure*, $C_9H_8O_4$, wenn man 1 Tl. Methyldihydrotrimesinsäure in 6 Tle. konzentrierter, auf 125 bis 135° erhitzter Schwefelsäure in Portionen einträgt, nach beendeter Kohlensäureentwickelung noch kurze Zeit auf 150° erhitzt und aus der braun gefärbten Lösung die Uvitinsäure schließlich mit Wasser ausfällt. Die Oxydation der *Uvitinsäure* zu *Trimesinsäure*, $C_9H_6O_6$, erfolgt am besten in der Weise, daß man die Lösung von 1 Tl. Uvitinsäure in 20 Tln. Wasser und 0,6 Tln. calcinierter Soda auf dem Wasserbade erhitzt und mit 2 Tln. gepulvertem Kaliumpermanganat in

acht bis zehn Portionen versetzt, die gebildete Trimesinsäure als schwer lösliches, neutrales Baryumsalz fällt und aus diesem durch Zersetzen mit Salzsäure die Trimesinsäure in reinem Zustande erhält. Sie wird leicht durch Kaliumpermanganat in heißer, konzentrierter Lösung weiteroxydiert. *Wt.*

C. Loring Jackson und J. J. Phinney. Trinitrophenylmalonsäureester. [Zweite Abhandlung][1]). — Der früher von C. Loring Jackson und C. A. Soch[2]) dargestellte *Trinitrophenylmalonsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$, welcher aus Alkohol in weißen, langen, ziemlich zarten, rechtwinkligen, bei 58° schmelzenden Tafeln oder dicken Prismen kristallisiert erhalten worden war, wurde von den Verfassern in eine zweite, beständigere, anstatt bei 58° bei 64° schmelzende Modifikation übergeführt, indem er in das sehr charakteristische Ammoniumsalz umgewandelt wurde. Der aus diesem wieder in Freiheit gesetzte *Trinitrophenylmalonsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3CH(COOC_2H_5)_2$, kristallisiert nicht mehr in rechtwinkligen, sondern in vier- oder sechsseitigen, ungleichwinkligen, bei 64° schmelzenden Tafeln, und es gelang auf keine Weise, den bei 58° schmelzenden Trinitrophenylmalonsäureester wieder zu erhalten. Der so gewonnene, bei 64° schmelzende *Trinitrophenylmalonsäureester* ist ebenso, wie der bei 58° schmelzende, in Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Methylalkohol etwas leichter wie in Äthylalkohol, in heißem Wasser etwas und in kaltem Wasser und Ligroin nicht löslich. Das *Ammoniumsalz* bildet mikroskopische, lange, zarte, haarähnliche, goldbraune, silberglänzende, in Alkohol, Chloroform und Aceton leicht, in Wasser schwer, in Ligroin nicht lösliche Kristalle. Seine wässerige Lösung gibt mit Baryumsalz einen kristallinischen, amethystfarbenen, mit Strontiumsalz einen dunkelroten, mit Calciumsalz einen ziegelroten, mit Zinksalz einen kristallinischen, scharlachroten, mit Cadmiumsalz einen körnigen, scharlachroten, mit Kupfersalz einen schweren, flockigen und mit Bleisalz einen schweren, dunkelroten, flockigen Niederschlag. Das *Baryumsalz*, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2Ba$, stellt eine purpurrote, kristallinische, in Wasser so gut wie unlösliche, beim Erhitzen auf 120° explodierende Masse dar. Das *Zinksalz*, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2Zn$, ist eine sehr hygroskopische, in Wasser so gut wie unlösliche, leicht explodierende, rötlich braune, kristallinische Masse. Das *Kupfersalz*, $[C_6H_2(NO_2)_3C(COOC_2H_5)_2]_2Cu$,

[1]) Amer. Chem. J. **21**, 418—433. — [2]) Daselbst **18**, 133; JB. f. 1896, S. 1303.

ist ein bräunlich rotes, in Wasser so gut wie unlösliches, sehr hygroskopisches und leicht explodierendes Pulver. Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf den Trinitrophenylmalonsäureester erhält man, wenn dieselbe nur kurze Zeit erfolgt, das *Nitrit des Trinitrophenylmalonsäureesters*, wenn dieselbe aber länger andauert, den *Trinitrophenyltartronsäureester*. Das *Nitrit des Trinitrophenylmalonsäureesters*, $C_6H_2(NO_2)_3CONO(COOC_2H_5)_2$, kristallisiert aus Alkohol in weißen, langen, flachen, bei 109° unter Zersetzung schmelzenden, in Äthyl- und Methylalkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff und Wasser fast nicht löslichen, anscheinend monoklinen Prismen. Der *Trinitrophenyltartronsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3COH(COOC_2H_5)_2$, scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung in weißen, konzentrisch angeordneten, bei 117° schmelzenden, in Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Eisessig weniger, in Schwefelkohlenstoff etwas, in Ligroin schwer und in kaltem Wasser nicht löslichen Nadeln aus und wird durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohre auf 110° in den weiße, flache, ziemlich breite, bei 125° schmelzende, in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Aceton leicht, in Eisessig schwerer, in Ligroin und kaltem Wasser nicht lösliche Prismen darstellenden *Trinitrophenylacetyltartronsäureester*, $C_6H_2(NO_2)_3C(OCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$, übergeführt. Das *Benzoylderivat des Trinitrophenyltartronsäureesters* schmilzt bei 152°. Durch 1½- bis 2½stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,44 wird der Trinitrophenylmalonsäureester zu *Trinitrophenylessigsäure*, $C_6H_2(NO_2)_3CH_2COOH$, verseift, welche aus Benzol in kurzen, bei 161° schmelzenden Nadeln kristallisiert und sich beim Kochen mit Alkohol in Kohlensäure und Trinitrotoluol, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, vom Schmelzp. 81° spaltet. Ein *Dinitrophenylmalonsäureester* konnte auf keine Weise erhalten werden. Auch bei Einwirkung von Anilin auf den Trinitrophenylmalonsäureester wurden nur harzige Produkte gewonnen. *Wt.*

Johannes Thiele und Jakob Meisenheimer. Über die Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonsäureester[1]). — Die Verfasser stellten die Cinnamylidenmalonsäure nach der Angabe von Liebermann[2]) aus Malonsäure und Zimtaldehyd dar. Der *Dimethyläther*, $C_{14}H_{14}O_4$, bildet große, gelbe, anscheinend flache, bei 67° schmelzende, in allen organischen Solvenzien lösliche

[1]) Ann. Chem. 306, 247—266. — [2]) Ber. 28, 1439; JB. f. 1895, S. 1886.

Pyramiden. Der *Diäthyläther* schmilzt bei 36°. Läßt man in eine siedende Lösung von Cinnamylidenmalonester (10 g) in Alkohol (150 g) im Verlaufe von drei Viertel Stunden eine Lösung von 1 Mol. Cyankalium (2,6 g) in Wasser (30 g) eintropfen, so entsteht als Produkt *Cinnamenylbernsteinsäure*, $C_{12}H_{12}O_4 = C_6H_5$ $-CH{=}CH{-}CH[-COOH, -CH_2-COOH]$, welche gewöhnlich einen weißen, sandigen Niederschlag darstellt, beim vorsichtigen Verdünnen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser sich aber in dicken, prismatischen Kristallen ausscheidet. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 173°, ist in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton sehr leicht, in Äther und siedendem Wasser ziemlich leicht, in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser sehr schwer löslich, entfärbt in Sodalösung sofort Kaliumpermanganatlösung und wird durch Natriumamalgam nicht in eine gesättigte Säure verwandelt. Durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade wird sie in das als weißes, bei 116° schmelzendes, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliches Pulver erscheinende *Anhydrid*, $C_{12}H_{10}O_3$, übergeführt. Durch etwa zweistündiges Erhitzen mit 20 proz. Eisessigbromwasserstoff (20 g) auf dem Wasserbade wird sie (2 g) in die bei 93° schmelzende, in Alkohol, Äther, Aceton und warmem Wasser leicht, in Benzol und Chloroform schwer, in Petroläther und Schwefelkohlenstoff nicht lösliche, weiße Prismen oder Körner darstellende *Benzylparaconsäure*, $C_{12}H_{12}O_4$, umgewandelt. Die beim dreistündigen Kochen der *Cinnamenylbernsteinsäure* (5 g) mit Jodwasserstoffsäure (50 g) vom spez. Gew. 1,7 und etwas rotem Phosphor entstehende *Phenäthylbernsteinsäure*[1]), $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(-COOH, -CH_2-COOH)$, erscheint in weißen Krusten, schmilzt bei 136° und löst sich leicht in warmem Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und nicht in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Ihr *Anhydrid*, $C_{12}H_{12}O_3$, schmilzt bei 56°, löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, nicht in Petroläther und geht beim Behandeln in Benzollösung mit einer Lösung von p-Toluidin in Benzol in die aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, bei 146° schmelzenden Nadeln kristallisierende *p-Tolilsäure*, $C_{19}H_{21}NO_3$ $= C_6H_5-CH_2-CH_2-C_2H_3(-COOH, CONHC_7H_7)$, über. Das beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Phenäthylbernsteinsäure auf dem Wasserbade sich bildende *saure Ammoniumsalz*, $C_6H_5-C_4H_7(-COOH, COONH_4)$, scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung in schönen, unter stürmischer Gasentwickelung

[1]) Verfasser bezeichnet das Radikal $C_6H_5-CH_2-CH_2$ mit Phenäthyl.

bei 185° schmelzenden Blättern aus. Die bei der Reduktion der Cinnamylidenmalonsäure (100 g) in einer Lösung von Kristallsoda (16 g) und Wasser (140 g) mit 3 proz. Natriumamalgam (160 g) bei 0° entstehende *Phenylpropenylmalonsäure (1, 4 - Hydrocinnamylidenmalonsäure)*, $C_{12}H_{12}O_4$ = C_6H_5–CH_2–CH=CH–CH(–COOH, –COOH), kristallisiert aus Benzol in weißen Blättern, spaltet schon beim Kochen mit Wasser Kohlensäure ab und schmilzt unter Zersetzung etwa bei 106 bis 108°. Der *Methyläther* ist eine auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit. Das *Natriumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Na_2$, stellt eine weiße, in Wasser leicht lösliche Masse dar. Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba.H_2O$, wurde als weißer, gallertartiger, beim Aufkochen kristallinisch werdender Niederschlag erhalten. Beim zweitägigen Erhitzen mit Ätznatron (15 g) und Wasser (100 g) auf dem Wasserbade verwandelt die Phenylpropenylmalonsäure (20 g) sich in die *Phenylpropylidenmalonsäure (3, 4-Hydrocinnamylidenmalonsäure)*, $C_{12}H_{12}O_4$ = C_6H_5 –CH_2–CH_2–CH=C(–COOH, –COOH), welche aus Benzollösung in fast weißen, bei 115 bis 116° unter Zersetzung schmelzenden Krusten ausfällt. Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba.H_2O$, ist in Wasser weit löslicher als das Baryumsalz der Phenylpropenylmalonsäure. Der *Methyläther* stellt ein farbloses, nicht destillierbares Öl dar. Wird der Phenylpropylidenmalonester (10 g) in alkoholischer Lösung (100 g) mit einer Lösung von 2 Mol. Cyankalium (5,2 g) in Wasser (30 g) gekocht, die Masse nach 1½ stündigem Kochen mit noch 1 g Cyankalium und nach nochmaligem 1½ stündigem Kochen mit noch 1 g Cyankalium versetzt, so erhält man bei der Verseifung des entstandenen Nitrils durch zweistündiges Kochen mit 10 proz. Kalilauge (150 g) auch hier *Phenäthylbernsteinsäure*, welche sich als vollständig identisch mit der bei der Reduktion der Cinnamenylbernsteinsäure gewonnenen Phenäthylbernsteinsäure erwies. Läßt man endlich zu einer Lösung von Cinnamylidenmalonester (40 g) in Alkohol im Verlauf von fünf Viertel Stunden eine Lösung von 3 Mol. Cyankalium (30 g) in Wasser (50 g) zutropfen, verseift das entstandene Nitril C_6H_5–C_4H_6(–COOH, –CN, –CN) durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, so erhält man die *Phenylbutantricarbonsäure*, C_6H_5–$C_4H_6(COOH)_3$, welche nach ihrer Reinigung über das Baryumsalz ein farbloses, unter Anhydridbildung unscharf bei 180 bis 185° schmelzendes, in Alkohol, Aceton und heißem Wasser leicht, in Äther schwer, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nicht lösliches Pulver darstellt und in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat erst nach längerer Zeit entfärbt. Das

oben erwähnte *Baryumsalz* ist äußerst hygroskopisch. Das beim zweistündigen Erhitzen der Säure auf 190° sich bildende *Anhydrid*, $C_{13}H_{12}O_5$, kristallisiert aus Benzol in schimmernden, bei 112° schmelzenden Blättchen. Der durch mehrstündiges Kochen der Säure mit ihrem 15fachen Gewichte 3proz. methylalkoholischer Salzsäure als dickes, unter 718 mm Druck bei 328 bis 336° unzersetzt siedendes Öl erhaltene *Trimethyläther*, $C_{16}H_{20}O_6$, erstarrt bei längerem Stehen zu großen Kristallen. Löst man diese in Petroläther oder in verdünntem Methylalkohol, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung große, bei 46° schmelzende Prismen aus. *Wt.*

F. Anselm und F. Zuckmayer. Über einige Derivate der Naphtalsäure[1]). — Die *Naphtalmonosulfosäure*, $C_{10}H_5(COOH)_2SO_3H$, wurde durch halbstündiges Erhitzen von 5 Tln. Naphtalsäureanhydrid mit 30 Tln. rauchender Schwefelsäure von 25 Proz. Anhydridgehalt und Ausgießen des Reaktionsproduktes auf das gleiche Gewicht zerstoßenes Eis erhalten. Sie kristallisiert aus Wasser in großen, farblosen Prismen, zieht aus der Luft begierig Wasser an, schmilzt bei 198° und geht dabei und ebenso beim Kristallisieren aus Alkohol und Eisessig, worin sie ziemlich schwer löslich ist, in das Anhydrid über. Ihre Salze sind alle farblos und, mit Ausnahme des Bleisalzes, alle in Wasser löslich. Das *Baryum*- und *Calciumsalz* kristallisieren mit je 1 Mol. Kristallwasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *Kalium*- und *Natriumsalz* kristallisieren mit je $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Das durch Behandeln einer auf 5° abgekühlten Lösung von 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat mit einem Gemisch von 1,6 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 und 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur und darauffolgendes einstündiges Erhitzen der Masse auf 30° gewonnene *Mononitronaphtalsäureanhydrid* kristallisiert aus Eisessig in schönen, etwas bräunlich gefärbten, stark glänzenden, in Alkohol, Benzol und Wasser auch in der Hitze fast unlöslichen, bei 249° schmelzenden Blättchen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit orangegelber Farbe und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in mikroskopischen, kleinen, gelblichen Nädelchen aus. In Ammoniak ist es ebenfalls löslich und beim Kochen der Lösung scheidet sich das *Imid* als schön kristallisierender Körper ab. Das durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 ccm Schwefelsäure-

[1]) Ber. 32, 3283—3296.

monohydrat mit einem Gemisch von 4 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 mit 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat anfangs auf 40° und dann auf 60° gewonnene *Dinitronaphtalsäureanhydrid* bildet, aus Toluol kristallisiert, gelblich braune, bei 214° schmelzende, in Alkohol und Benzol wenig, in Eisessig etwas mehr, in Wasser nicht lösliche Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbbrauner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser in mikroskopischen, feinen, weißen Nädelchen abgeschieden. Das durch Reduktion des Mononitronaphtalsäureanhydrids (20 g) mit Eisenpulver (70 g), Salzsäure (5 g) und Wasser (70 g) in der Wärme gewonnene *Amidonaphtalsäureanhydrid* stellt ein feines, gelbes, über 300° schmelzendes, in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches Pulver dar und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat in das ein gelblich weißes, aus feinen Nädelchen bestehendes, über 300° schmelzendes, in Wasser nicht, in Alkohol und Benzol in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte wenig lösliches Pulver bildende *Acetamidonaphtalsäureanhydrid*, CH_3–CO–HN–$C_{10}H_5$(–CO–, –CO–)O, übergeführt. Bei der Reduktion des Dinitronaphtalsäureanhydrids mit Zinnchlorür wurde nur das Zinndoppelsalz erhalten; aus demselben die freie Diamidoverbindung zu erhalten, gelang nicht. Die Nitrierung der Naphtalsulfosäure wurde in der Weise vorgenommen, daß eine Lösung von 5 g Naphtalsulfosäure in 20 ccm Schwefelsäuremonohydrat bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit einem Gemisch von 2 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,52 und 5 ccm Schwefelsäuremonohydrat versetzt, das Gemisch dann eine Stunde auf 60° erwärmt, auf Eis gegossen und die wässerige Lösung mit Kalkmilch neutralisiert wurde. Das beim Eindampfen der Lösung sich abscheidende *Calciumsalz der Nitronaphtalsulfosäure*, [Ca(–OOC–, –OOC)$C_{10}H_4$(–NO_2, –SO_3)]$_2$Ca, bildet gelbe, derbe Kristalle und gibt bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure die feine, farblose Nädelchen darstellende *Amidonaphtalsulfosäure*. Aus ihrer Lösung in Wasser scheidet sich ein gelbroter Körper ab, welcher wahrscheinlich das Anhydrid der farblosen, zweibasischen Säure ist. Das durch Eintragen von 10 g naphtalsulfosaurem Natrium in eine Schmelze von 50 g Kalihydrat und 1,5 g Wasser bei 180° und 15 Minuten langes Erhitzen der Masse auf 220° dargestellte *Oxynaphtalsäureanhydrid* kristallisiert aus Alkohol in schönen, gelben, zu Büschelchen vereinigten Nadeln, aus Eisessig in schönen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln, schmilzt bei 287° und ist in Wasser und Benzol fast unlöslich. Es enthält die Hydroxylgruppe wahrscheinlich in Parastellung zur

Carbonylgruppe. Aus ihm die freie Dicarbonsäure zu erhalten, gelingt nicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxynaphtalsäureanhydrid mit gelber Farbe, in Alkalien löst es sich unter Bildung von farblosen Salzen, doch bemerkt man, daß beim Zusatz des Oxysäureanhydrids zu dem Alkali zuerst ein gelbgefärbtes Salz entsteht, welches sofort in die farblose Verbindung übergeht. Diese Erscheinung erklärt sich wohl daraus, daß zuerst das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Alkali ersetzt wird, wodurch ein gefärbtes Salz entsteht, und dann erst unter Sprengung des Anhydridringes sich das Salz der zweibasischen Säure bildet, welches farblos ist. Das neutrale Kalium- und Natriumsalz der Oxynaphtalsäure bilden schöne, fast weiße Nadeln. Als Analogon des Phtalsäureanhydrids gibt das Oxynaphtalsäureanhydrid kirschrot gefärbte Naphtaleïne bezw. Rhodamine. Das durch einstündiges Kochen von 4 g Oxynaphtalsäureanhydrid mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig gewonnene *Acetoxynaphtalsäureanhydrid*, $CH_3CO{-}O{-}C_{10}H_5({-}CO{-}, {-}CO{-})O$, bildet weiße Blättchen oder feine Nädelchen, schmilzt bei 216° und ist in Wasser nicht, in heißem Alkohol wenig, in Benzol und Essigäther etwas mehr löslich. Das durch drei- bis vierstündiges Erhitzen von 5 g Oxynaphtalsäureanhydrid mit 30 ccm alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 100° dargestellte *Oxynaphtalimid*, $HO{-}C_{10}H_5({-}CO{-}, {-}CO{-})NH$, kristallisiert aus verdünntem Eisessig in gelbgrünen, feinen, keinen Schmelzpunkt zeigenden, in Wasser, Alkohol und Benzol fast unlöslichen Nädelchen. Beim Vermischen mit verdünnter Kalilauge bildet es ein weißes, ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat gibt es das aus Eisessig sich in weißen, in Wasser, Alkohol und Benzol unlöslichen, bei 278° schmelzenden Blättchen abscheidende *Monoacetoxynaphtalimid*, $OH{-}C_{10}H_5({-}CO{-}, {-}CO{-})N{-}COCH_3$. *Dimethyloxynaphtalimid*, $CH_3{-}O{-}C_{10}H_5({-}CO{-}, {-}CO{-})N{-}CH_3$, durch sechsstündiges Erhitzen des Kaliumsalzes des Oxynaphtalimids (6 g) mit Methylalkohol (10 ccm) und Jodmethyl im Überschuß gewonnen, schied sich bei dem Umkristallisieren aus Alkohol nur in mikroskopischen, gelblich weißen Kriställchen ab. Das durch vierstündiges Erhitzen von Oxynaphtalsäureanhydrid (5 g) mit Anilin (25 g) im geschlossenen Rohre auf 185° dargestellte *Oxynaphtalanilid*, $HO{-}C_{10}H_5({-}CO{-}, {-}CO{-})NC_6H_5$, kristallisiert aus Alkohol in gelblich weißen, verfilzten, bei 300° noch nicht schmelzenden, in kaltem Eisessig sehr wenig, in heißem Eisessig bedeutend mehr, in Wasser und Benzol fast gar nicht

löslichen Nadeln und wird durch Erhitzen mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 5 ccm Eisessig auf 1 g Anilid in das weiße, lange, verfilzte, bei 212° schmelzende, in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser nicht lösliche *Acetoxynaphtalanilid*, $CH_3CO-O-C_{10}H_5(-CO-, -CO-)N-C_6H_5$, übergeführt. Das beim Behandeln von Oxynaphtalsäureanhydrid (4 g) mit einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (2 g) in Alkohol (200 ccm) unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat (1 g) entstehende *Oxynaphtaloxim*, $HO-C_{10}H_5[-CO-, -C(=N-OH)-]O$, fällt aus alkoholischer Lösung in citronengelben, zu Büscheln vereinigten, keinen Schmelzpunkt zeigenden, in Wasser und Benzol nicht, in Eisessig schwer, in Alkohol etwas leichter löslichen Nadeln aus. In Natronlauge und Soda löst es sich mit roter Farbe, und wird durch Säuren aus diesen Lösungen unverändert wieder ausgefällt. Das *Kalium*- und *Natriumsalz* sind zinnoberrote Körper. Beim einstündigen Kochen mit gleichen Teilen Essigsäureanhydrid und Eisessig verwandelt das Oxynaphtaloxim sich in das *Diacetyloxynaphtaloxim*, $CH_3CO-O-C_{10}H_5[-CO-, -C(=N-O-COCH_3)-]O$, welches aus Alkohol in langen, farblosen, bei 194° schmelzenden, und in Alkohol, Eisessig und Benzol löslichen, in Wasser aber unlöslichen Nadeln kristallisiert. Das *Dimethyloxynaphtaloxim*, $CH_3-O-C_{10}H_5[-CO-, -C(=N-O-CH_3)-]O$, welches beim vier- bis fünfstündigen Erhitzen des Kaliumsalzes des Oxynaphtaloxims (3 g) mit einem Überschuß von Jodmethyl und etwas Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 100° erhalten wird, stellt weiße, verfilzte, bei 191° schmelzende, in Benzol und Eisessig in der Kälte fast nicht, in der Wärme etwas mehr, in Wasser nicht lösliche Nadeln dar. Das durch halbstündiges Kochen von Oxynaphtalsäureanhydrid (1 g) mit Eisessig (5 g) und Phenylhydrazin (1 g) gewonnene *Oxynaphtalphenylhydrazon*, $HO-C_{10}H_5[-CO-, -C(=N-NH-C_6H_5)-]O$, kristallisiert aus Alkohol in langen, dunkelgelben, bei 265° schmelzenden, in Benzol und Wasser fast unlöslichen Nadeln. Der durch sechsstündiges Erhitzen von Oxynaphtalsäureanhydrid (10 g) mit Jodmethyl (20 g), absolutem Methylalkohol (70 ccm) und 5 proz. Natriummethylat (70 ccm) in einer Druckflasche im Dampfbade erhaltene *Methyläther des Oxynaphtalsäureanhydrids* scheidet sich aus seiner Lösung in Essigäther in langen, seideglänzenden, gelblich weißen, bei 244° schmelzenden, in heißem Benzol und Eisessig leicht, in Alkohol und Essigäther in der Kälte nicht, in der Wärme ziemlich schwer, in Wasser nicht löslichen Nadeln aus. Die beim Erhitzen von Oxynaphtalsäureanhydrid (10 g) mit der fünffachen Menge rauchender Schwefel-

säure von 25 Proz. Anhydridgehalt sich bildende *Oxynaphtalsulfosäure* erscheint in schwach gelbgefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *Natriumsalz* scheidet sich aus wässeriger Lösung in zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln aus. Aus der Oxynaphtalsulfosäure durch Verschmelzen mit Kalihydrat die Dioxynaphtalsäure zu erhalten, gelang nicht. *Wt.*

H. Limpricht. Über die Diphenylmethandicarbonsäure[1]. — Die o-p-Benzophenondicarbonsäure geht beim zehnstündigen Erwärmen mit Zinkstaub und konzentriertem Ammoniak in die *o-p-Diphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2(-C_6H_4COOH)_2 . H_2O$, über, welche aus verdünntem Weingeist oder Eisessig in großen, weißen, bei 220° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Eisessig leicht, in kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Chloroform nicht löslichen Kristalldrüsen kristallisiert und sich unter 20 mm Druck größtenteils unzersetzt destillieren läßt. Von Kaliumpermanganat wird sie zu Benzophenondicarbonsäure oxydiert. Das *Ammoniumsalz*, $CH_2(C_6H_4COONH_4)_2 . H_2O$, bildet weiße, säulenförmige, bei 214° schmelzende Kristalle mit abgestumpften Ecken und gibt bei der Destillation nach der Gleichung: $CH_2(C_6H_4COONH_4)_2 . H_2O = CH_2(C_6H_5)_2 + 2CO_2 + 2NH_3 + H_2O$ *Diphenylmethan*, $CH_2(C_6H_5)_2$. Das *Baryumsalz*, $CH_2(C_6H_4COO)_2Ba . 3H_2O$, erscheint in großen, wasserhellen, leicht löslichen Kristallen und kleinen Kristalldrüsen und liefert bei der trockenen Destillation ebenfalls bei 26° schmelzendes *Diphenylmethan*. Das *Silbersalz*, $CH_2(C_6H_4COOAg)_2$, stellt einen weißen, amorphen, am Licht sich dunkel färbenden Niederschlag dar. Der *Methyläther*, $CH_2(C_6H_4COOCH_3)_2$, kristallisiert aus Äther in kleinen, weißen, bei 48° schmelzenden Nadeln. Das durch etwa einstündiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid auf 100° gewonnene *Diphenylmethandicarbonsäureacetanhydrid*, $CH_2(C_6H_4COOCOCH_3)_2$, fällt aus seiner Lösung in Aceton in weißen, bei 135° schmelzenden, in Äther, Alkohol und Chloroform löslichen, in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslichen Nadeln aus. Beim mehrstündigen Erhitzen bis auf 280° verwandelt es sich in das *Diphenylmethandicarbonsäureanhydrid*, $CH_2(-C_6H_4CO-, -C_6H_4CO-)O$, welches aus Äther in weißen, bei 195° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das beim Erhitzen der Säure mit Phosphorpentachlorid bei 20 mm Druck auf dem Wasserbade entstehende *Diphenylmethandicarbonsäurechlorür*, $CH_2(C_6H_4COCl)_2$, scheidet sich aus seiner Lösung in Benzol in weißen, bei 180°

[1]) Ann. Chem. 309, 115—125.

schmelzenden und sich leicht mit Wasser zersetzenden Kristallen aus. Beim Erhitzen im Vakuum auf 200 bis 210° wird es unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in einen *Körper* $CH_2(-C_6H_3CO, -C_6H_3CO)$ umgewandelt, welcher ein amorphes, dunkelgrünes, in den gebräuchlichen Solvenzien kaum lösliches, sehr hygroskopisches, bei 290 bis 292° schmelzendes Pulver darstellt und am besten aus seiner Lösung in siedendem Nitrobenzol mit Ligroin gefällt wird. Das durch Behandeln des Chlorürs mit konzentriertem Ammoniak gewonnene *Diphenylmethandicarbonsäureamid*, $CH_2(C_6H_4CONH_2)_2$, kristallisiert aus verdünntem Weingeist in schönen, strahlenförmig zusammenstehenden, seideglänzenden, bei 236° schmelzenden Nadeln von 1 cm Länge, und wird bei der Destillation nicht in das Imid umgewandelt. Das auf Zusatz von Anilin zu der ätherischen Lösung des Chlorürs sich bildende *Diphenylmethandicarbonsäureanilid*, $CH_2[C_6H_4CO(NHC_6H_5)]_2$, erscheint, aus Aceton kristallisiert, in schönen langen, weißen, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol kaum, in Aceton und Eisessig leichter löslichen, bei 227° schmelzenden Nadeln und verwandelt sich bei vorsichtiger Destillation in das kleine, gelbe, bei 218° schmelzende Nadeln darstellende *Anil*, $CH_2(-C_6H_4CO-, -C_6H_4CO-)NC_6H_5$. Das durch mehrstündiges Erwärmen der mit Aluminiumchlorid versetzten Lösung des Chlorürs in überschüssigem Benzol dargestellte *Diphenylmethandiketophenyl*, $CH_2(C_6H_4COC_6H_5)_2$, bildet gelbe, zu Sternen vereinigte, bei 234° schmelzende, in verdünntem Weingeist sich mit gelber Farbe lösende Nadeln. Auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge färbt sich die gelbe weingeistige Lösung intensiv rot, wird aber beim Ansäuern wieder entfärbt. Das in analoger Weise unter Anwendung von Toluol gewonnene *Diphenylmethandiketoditolyl*, $CH_2(C_6H_4COC_6H_4CH_3)_2$, fällt aus seiner Lösung in Eisessig in kleinen, gelblichen, durchsichtigen, bei 162° schmelzenden Nadeln aus. Seine alkoholische oder ätherische Lösung wird ebenfalls durch Alkali dunkelrot gefärbt, welche Farbe beim Ansäuern wieder verschwindet. Die beim zwölfstündigen Stehen einer Lösung von Diphenylmethandicarbonsäure in dem vierfachen Gewicht kalter konzentrierter Schwefelsäure entstehende *β-Anthranolcarbonsäure*, $C_6H_4[-COH-, -CH-]C_6H_3COOH$, kristallisiert aus verdünntem Weingeist in hellgelben, kleinen, bei 305 bis 310° schmelzenden, in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther und Benzol schwer löslichen Kristalldrüsen und geht beim zwölfstündigen Erhitzen mit Ammoniak und Zinkstaub in die rotgelbe, durchsichtige, scheinbar rhom-

bische, bei 276° schmelzende, in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Äther weniger, in Chloroform nicht lösliche Tafeln darstellende *β-Dihydroanthracencarbonsäure*, $C_6H_4(-CH_2-, -CH_2-)C_6H_3COOH$, über, deren Lösungen prachtvolle, blaue Fluorescenz zeigen. Die bei der Oxydation der Anthranolcarbonsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat sich bildende *β-Anthrachinoncarbonsäure*, $C_6H_4(-CO-, -CO-)C_6H_3COOH$, kristallisiert aus Alkohol in dicken, gelblichen, bei 281° schmelzenden, aus Eisessig in zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nadeln und ist in Äther und Benzol schwer, in Chloroform nicht löslich. Die beim Lösen der Diphenylmethandicarbonsäure unter starker Kühlung in konzentrierter Salpetersäure nach einstündigem Stehen erhaltene *Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2[C_6H_3(NO_2)COOH]_2$, scheidet sich aus weingeistiger Lösung in kleinen, kugelförmigen, bei 215° schmelzenden Kristallaggregaten aus. Sie wird durch konzentrierte Schwefelsäure in der Kälte nach 24 Stunden in *Dinitroanthranolcarbonsäure*, $C_6H_3(NO_2)(-COH-, -CH-)C_6H_2(NO_2)COOH$, umgewandelt, welche aus Alkohol in rötlich gelben, durchsichtigen, in Alkohol leicht, in Äther und Benzol schwer löslichen, bei 206° schmelzenden Tafeln kristallisiert und bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung die feine, hellgelbe, in Alkohol ziemlich schwer lösliche, bei 315° schmelzende Nadeln bildende *Dinitroanthrachinoncarbonsäure* liefert. Die bei der Reduktion der Dinitrodiphenylmethandicarbonsäure in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnchlorür sich bildende *Diamidodiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2[C_6H_3(NH_2)COOH]_2$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, weißen, bei 265° schmelzenden, in Aceton leicht, in Äther und Benzol weniger, in Wasser und Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Nadeln. Das *salzsaure Salz*, $CH_2[C_6H_3(NH_2)COOH.HCl]_2$, bildet kleine, weiße, bei 292° schmelzende Tafeln. Das *schwefelsaure Salz*, $CH_2[C_6H_3(NH_2)COOH]_2.H_2SO_4$, stellt farblose Nadeln dar und wird in verdünnter Schwefelsäure aufgeschlemmt, durch Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Kupferpulver in die *Dioxydiphenylmethandicarbonsäure*, $CH_2[C_6H_3(OH)COOH]_2$, übergeführt, welche sich aus alkoholischer Lösung in schönen, weißen, bei 236° schmelzenden, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr wenig löslichen Nadeln abscheidet. Das *Baryumsalz*, $CH_2[C_6H_3(OH)COO]_2Ba.H_2O$, bildet, aus verdünntem Weingeist kristallisiert, durchsichtige, mikroskopische Tafeln. *Wt.*

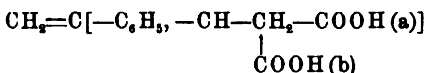
E. Erlenmeyer jun. Über die Entstehung eines Oxolactons bei der Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure [1]. — Verfasser erhielt durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine Mischung von 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure unter guter Kühlung bis zur Sättigung, drei Tage langes Stehenlassen des Reaktionsproduktes bei gewöhnlicher Temperatur, darauf folgendes Durchschütteln desselben mit Wasser zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure und Behandeln mit Äther einen Körper von der Formel $C_{17}H_{12}O_3$, welcher gemäß seiner Entstehung aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Brenzweinsäure nach der Gleichung: $2\,C_6H_5{-}CHO + CH_3{-}CO{-}COOH = C_{17}H_{12}O_3 + 2\,H_2O$ als *α-Oxo-β-benzyliden-γ-phenylbutyrolacton* angesprochen wurde. Dasselbe wird aus Eisessig- oder Chloroformlösung in schönen gelben, bei 167° schmelzenden, auch in Alkohol und Benzol löslichen, dagegen in Äther, Ligroin und Wasser so gut wie unlöslichen Kristallen erhalten, die nach Messungen von Bruhns dem monoklinen System angehören. Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung gibt es ein in farblosen, bei 135° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Additionsprodukt und daneben noch einen in kleinen farblosen, bei 209° sich zersetzenden Wärzchen kristallisierenden Körper. Beim Behandeln dieses gelben Lactons mit konzentrierter Natronlauge erhält man das *Natriumsalz der α-Oxo-β-benzyliden-γ-hydroxy-γ-phenylbuttersäure*, $C_{17}H_{13}O_4Na \cdot 6\,H_2O$, welches aus Wasser in schönen, flachen, fast farblosen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nädelchen kristallisiert. Seine wässerige Lösung ist nur wenig gelb gefärbt und reagiert neutral. Das *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{13}O_4)_2Ba$, wird beim Behandeln der konzentrierten, wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum als weißer, nicht kristallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{13}O_4Ag$, erscheint anfangs als gelatinöse Masse, die beim Stehen sich in einen körnigen Niederschlag verwandelt. Bei der Reduktion ergab das Oxolacton eine farblose, noch nicht näher untersuchte Oxysäure. Bezüglich der Bildung dieses Oxolactons $C_{17}H_{12}O_3$ durch Kondensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure ist noch darauf hinzuweisen, daß hier wohl der erste Fall einer Kondensation vorliegt, bei der zwei aromatische Aldehydmoleküle mit ein und derselben Methylgruppe in Reaktion treten. *Wt.*

Hans Stobbe. Über ungesättigte Dicarbonsäuren aus Ketonen

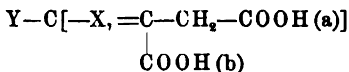
---

[1] Ber. 32, 1450—1455; vergl. JB. f. 1898, S. 1873.

und Bernsteinsäureester. Zweite Abhandlung[1]. — Nachdem Verfasser früher[2] festgestellt hatte, daß bei der Kondensation von Ketonen mit Bernsteinsäureester zwei verschiedene Säuren entstehen, von denen die höher schmelzende und beim Schmelzen sich lebhaft zersetzende als substituierte Itaconsäure, die andere niedriger schmelzende und sich ohne Zersetzung verflüssigende als substituierte Aticonsäure angesprochen wurde, fand er beim Verfolg seiner Untersuchungen, daß die substituierten Aticonsäuren als Derivate der Brenzweinsäure, und zwar als $\beta\gamma$-Säuren in bezug auf das Carboxyl b, d. h. als $\gamma\delta$-Säuren in bezug auf das Carboxyl a, z. B.:



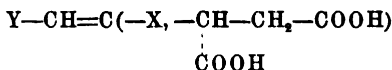
aufzufassen sind. Die früher (l. c.) als Methylphenylaticonsäure bezeichnete Säure bekommt also jetzt den Namen einer *γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure*, und im allgemeinen werden die ohne Zersetzung schmelzenden $\gamma\delta$-Säuren als γ-Alkylenbrenzweinsäuren bezeichnet. Bei der Einwirkung des Bernsteinsäureesters auf die Ketone entsteht je nach der Konstitution des Ketons entweder nur eine Itaconsäure oder nur eine Alkylenbrenzweinsäure oder ein Gemisch von Säuren beider Kategorien. So wurde aus dem Benzophenon nur die γ-Diphenylitaconsäure, aus dem Acetophenon die γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure, die γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure und die γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure, aus dem Desoxybenzoin nur die γ-Phenyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure und aus dem Dibenzylketon nur die γ-Benzyl-γ-benzylidenbrenzweinsäure gewonnen. Die *γ-substituierten Ketonsäuren* sind nach der allgemeinen Formel



konstituiert. Ihre Zersetzungspunkte liegen bei etwa 170 bis 185°, gleichgültig, welche Radikale mit dem γ-Kohlenstoffatom verbunden sind, und die leichte Zersetzlichkeit beruht auf einer Wasserabspaltung, die zur Bildung von Anhydriden führt. Die Itaconsäuren sind in den gebräuchlichen Solvenzien schwer, ihre Erdalkalisalze in Wasser schwer löslich. Sie lassen sich nur mit einem sehr großen Überschuß von Natriumamalgam zu gesättigten Säuren reduzieren. Ihre Diäthyläther vereinigen sich nicht mit

[1]) Ann. Chem. 308, 67—88. — [2]) Daselbst 282, 280; JB. f. 1894, S. 980ff.

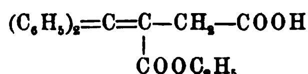
Natriummalonsäureester, obwohl sie Ester von $\alpha\beta$-ungesättigten Säuren (in bezug auf das Carboxyl b) sind. Durch Kaliumpermanganat werden die Itaconsäuren ziemlich schnell oxydiert. Sie werden dabei an der Doppelbindung gespalten, und dabei wird dann das Keton erhalten, das zum Aufbau der Verbindung gedient hatte. In Chloroformlösung addieren die Itaconsäuren kein Brom, wohl aber in Gegenwart von Wasser, wobei dann die zuerst entstehenden, nicht beständigen Dibromitaconsäuren sofort unter Verlust von Bromwasserstoff in Bromparaconsäuren übergehen, die ihrerseits bei Gegenwart von viel Wasser, Sodalösung oder Natronlauge durch nochmalige Bromwasserstoffabspaltung in Aconsäuren (Crotonlactoncarbonsäuren) umgewandelt werden. Die beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren liefern merkwürdigerweise so zwei verschiedene stereoisomere β-Bromparaconsäuren, die unter Bromwasserstoffverlust in die gleiche ungesättigte Lactonsäure übergehen. Die Aconsäuren verhalten sich wie ungesättigte Verbindungen der Olefinreihe, sie addieren mit großer Leichtigkeit Wasserstoff oder Brom und werden durch Kaliumpermanganat momentan oxydiert. Sie zeichnen sich durch große Beständigkeit ihres Lactonringes aus. — Die *γ-Alkylenbrenzweinsäuren* sind nach der allgemeinen Formel:



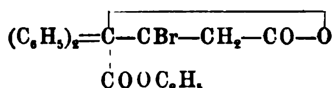
$$Y{-}CH{=}C({-}X, {-}\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_2{-}COOH)$$

konstituiert, sie schmelzen bei etwa 140 bis 155°, und einige von ihnen zersetzen sich sehr langsam bei der gleichen, andere bei einer um wenige Grade höher liegenden Temperatur. Sie werden im Gegensatz zu den Itaconsäuren durch kaltes Acetylchlorid nicht in das Anhydrid verwandelt. In den gebräuchlichen Solvenzien sind sie schwer, ihre Erdalkalisalze im allgemeinen in kaltem Wasser leichter löslich. Selbst bei energischer Behandlung mit Natriumamalgam ließen sich die Alkylenbrenzweinsäuren nicht zu den entsprechenden gesättigten Dicarbonsäuren reduzieren. Ihre Diäthyläther addieren ebensowenig Natriummalonsäureester, wie die $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$-ungesättigten Säureester. Durch Kaliumpermanganat werden die Alkylenbrenzweinsäuren noch leichter oxydiert als die Itaconsäuren. Die aus Bernsteinsäureester und Acetophenon erhaltene Säure gab dabei β-Benzoylpropionsäure, die aus Bernsteinsäureester und Desoxybenzoin gewonnene Säure lieferte β-Benzoylpropionsäure und Benzaldehyd und bei der Oxydation endlich der aus Bernsteinsäureester und Dibenzylketon entstandenen Säure wurde δ-Phenyllävulinsäure und Benzaldehyd erhalten. Im Gegen-

satz zu den Itaconsäuren addieren die Alkylenbrenzweinsäuren mit großer Leichtigkeit Brom in Chloroformlösung. Die Endprodukte dieser Reaktion sind aber auch hier keine Dibromsäuren, sondern ebenfalls Bromlactonsäuren, die von den aus den isomeren Itaconsäuren entstandenen Bromparaconsäuren verschieden sind. — Die neben den Itaconsäuren entstehenden Estersäuren, z. B. die Diphenylitaconestersäure, sind nach der Formel:

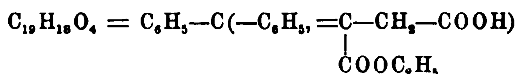


konstituiert, weil sie unter Bromwasserstoffentwickelung und unter Bildung schön kristallisierender β-Bromparaconsäureester:



Brom addieren. Bezüglich der Konstitution der Estersäuren der γ-Alkylenbrenzweinsäure konnte noch keine Entscheidung hinsichtlich der einen oder anderen Formel getroffen werden. Schließlich wies Verfasser noch auf die auffallende Tatsache hin, daß Ketone, die das Radikal Methylen enthalten (Methyläthylketon, Propiophenon, Desoxybenzoin, Dibenzylketon), fast nur Alkylenbrenzweinsäuren bilden, während die anderen Ketone ohne diese Gruppe vorzugsweise Itaconsäuren erzeugen. *Wt.*

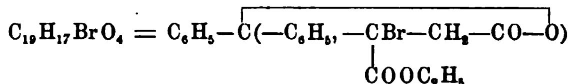
Hans Stobbe. Kondensation des Benzophenons mit Bernsteinsäureester [1]). — I. *γ_2-Diphenylitaconestersäure*:



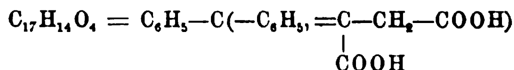
Die schon früher [2]) beschriebene Darstellungsweise dieser Säure wurde in mehrfacher Beziehung abgeändert. Einmal wurde ein aus einer ätherischen Lösung von 1 Mol. Benzophenon (100 g), 1 Mol. Bernsteinsäureester (95 g) und 2 Mol. fein verteiltem Natriumäthylat (74,6 g) bestehendes Reaktionsgemisch einige Tage im Eis-Kochsalzgemisch und dann noch einige Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, mit Wasser versetzt und aus der wässerig-alkalischen Lösung die *γ_2-Diphenylitaconestersäure* gewonnen, während die ätherische Lösung reichliche Mengen von unverändertem Benzophenon enthielt. Weiter wurde der Äther, in dem

[1]) Ann. Chem. 308, 89—114. — [2]) Daselbst 282, 281 u. 318; JB. f. 1894, S. 980 ff.

74,6 g staubförmiges Natriumäthylat bereitet war, zum größten Teil abdestilliert, der auf dem Wasserbade erwärmte Rückstand direkt mit einer gleichfalls erwärmten Lösung von 100 g Benzophenon in 95 g Bernsteinsäureester übergossen und die mit Wasser versetzte Reaktionsmasse mit Äther extrahiert. Während aus der ätherischen Lösung aus Alkohol in Lamellen, aus Ligroin und Wasser in Nadeln kristallisierendes und bei 67° schmelzendes *Diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CH(OH)$, gewonnen wurde, enthielt die wässerig-alkalische Lösung das *Natriumsalz der* γ_2*-Diphenylitaconestersäure.* Während man endlich beim sechstägigen Stehenlassen einer mit molekularen Mengen des Ketons und von Bernsteinsäureester versetzten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) im Eis-Kochsalzgemisch und Versetzen des Reaktionsgemisches mit Wasser aus der wässerigen Flüssigkeit beim Ansäuern keine Spur von Diphenylitaconsäure bezw. deren Estersäure erhält, entsteht die *Itaconestersäure* in guter Ausbeute, wenn man das sechs Tage gekühlte Gemisch vor dem Versetzen mit Wasser sechs Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die so gewonnene γ_2*-Diphenylitaconestersäure*, $C_{19}H_{18}O_4$, schmilzt bei 124,5 bis 125,5°. Das *Natriumsalz*, $C_{19}H_{17}O_4Na$, kristallisiert aus warmem, wasserhaltigem Äther in einem Haufwerk von seideglänzenden Prismen und Spießen. Das *Calciumsalz*, $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca$, erscheint in glänzenden Schuppen. Der beim Behandeln der Estersäure (30 g) (1 Mol.) unter Zusatz von Wasser (45 g) mit Brom (15,5 g) (2 Atomen) sich bildende γ_2*-Diphenyl-β-bromparaconsäureester*:

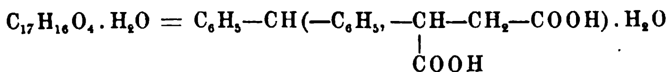


schießt aus seiner Lösung in Petroläther in flächenreichen, glänzenden, bei 95,5 bis 96,5° schmelzenden, in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther schwer löslichen Prismen an. Ihn in den zugehörigen Aconsäureester umzuwandeln, gelang nicht. Beim Kochen mit 3 proz. Natronlauge erhält man Diphenylaconsäure. — II. Die *Diphenylitaconsäure*:



Man erhält diese Säure beim Ansäuern ihrer durch Kochen der Diphenylitaconestersäure mit Barytwasser oder mit 10 proz. Natronlauge erhaltenen Salze. Sie ist die einzige Dicarbonsäure, welche aus den Kondensationsprodukten des Benzophenons mit Bernstein-

säureester gewonnen wird. Sie kristallisiert aus Wasser entweder in Nadeln oder Prismen, die häufig zu schiefwinkligen Kreuzen zusammengewachsen sind oder in perlmutterglänzenden Schüppchen, schmilzt unter vorheriger Erweichung und unter starker Zersetzung bei 168 bis 169°, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe und erleidet beim Kochen mit dem 20fachen Gewicht 10proz. Natronlauge keine Veränderung. Das *Natriumsalz*, $C_{17}H_{12}O_4Na_2 . 2H_2O$, bildet kleine, in Wasser ziemlich schwer lösliche Körner. Das *Calciumsalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ca$, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich. Das *Barymsalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ba$, bildet in Wasser sehr schwer lösliche Schuppen. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{12}O_4Ag_2$, ist lichtbeständig. Der *Diäthyläther*, $C_{15}H_{12}(COOC_2H_5)_2$, kristallisiert aus Petroläther in großen, farblosen, bei 44 bis 45° schmelzenden Prismen, die nach Messungen von Walker dem triklinen Systeme angehören. Er ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Petroläther etwas weniger leicht löslich, entfärbt eine wässerige Bromlösung ziemlich schnell und wird beim Kochen mit der zehnfachen Menge 10proz. Natronlauge zu Diphenylitaconsäure verseift. Das beim Behandeln der Diphenylitaconsäure (5 g) mit frisch destilliertem, kaltem Acetylchlorid (5 g) entstehende *Diphenylitaconsäureanhydrid*, $C_{17}H_{12}O_3 = (C_6H_5)_2{=}C{=}C(-CO-O, -CH_2-CO)$, fällt aus Schwefelkohlenstofflösung in gelben, prismatischen, bei 151 bis 152° schmelzenden Prismen, aus Äther und Petroläther in farblosen, großen Prismen aus, ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Benzol und löst sich in der 75fachen Menge siedenden und in der 130fachen Menge kalten, absoluten Äthers. Durch mehrstündiges Erwärmen mit der 80fachen Menge Wasser wird es zum größten Teil in die Diphenylitaconsäure zurückverwandelt. Das ebenfalls beim Behandeln der *Dimethylitaconsäure (Teraconsäure)* mit kaltem Acetylchlorid sich bildende *Anhydrid*, $C_7H_8O_3$, erscheint in prächtigen, bei 44° schmelzenden Schuppen. Bei der Reduktion des Natriumsalzes der Diphenylitaconsäure in wässeriger Lösung mit einem großen Überschuß von 4proz. Natriumamalgam erhält man die γ_2-*Diphenylbrenzweinsäure*:



$$C_{17}H_{16}O_4 . H_2O = C_6H_5{-}CH(-C_6H_5, -\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2{-}COOH) . H_2O$$

welche aus Wasser in langen, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, in Alkohol und Aceton leicht, in Benzol, Chloroform und absolutem

Äther etwas schwerer löslichen Fasern kristallisiert und im wasserhaltigen Zustande zwischen 145 und 180° und im wasserfreien Zustande bei 180 bis 184° schmilzt. Das *Calciumsalz*, $C_{17}H_{14}O_4Ca . 2H_2O$, stellt ein schwer lösliches Kristallpulver dar. Das *Baryumsalz*, $C_{17}H_{14}O_4Ba . H_2O$, erscheint in Flocken. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$, ist ein flockiger, ziemlich leicht beständiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Bei der Oxydation einer auf 0° abgekühlten Lösung von 1 Mol. Diphenylitaconsäure (30 g) und $1^1/_2$ Mol. Natriumcarbonat (16,9 g) in Wasser (1 Liter) mit einer 2proz. Kaliumpermanganatlösung (33,61 g $KMnO_4$, berechnet für Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff) wurde bei 48° schmelzendes Diphenylketon und neben unveränderter Diphenylitaconsäure noch Essigsäure, Oxalsäure und Benzoësäure erhalten. Beim Behandeln von 1 Mol. in etwa 80 g Wasser suspendierter Diphenylitaconsäure (50 g) mit 2 Atomen Brom (28 g) entsteht die *γ_2-Diphenyl-β-bromparaconsäure*:

$$C_{17}H_{13}BrO_4 = C_6H_5-\overline{C(-C_6H_5, -CBr-CH_2-CO-O})$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COOH$$

welche aus Benzol in wohlausgebildeten prismatischen, in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroläther leicht, in Schwefelkohlenstoff schwerer löslichen, bei 171 bis 172° unter stürmischer Gasentwickelung und Braunfärbung schmelzenden Kristallen ausfällt. Aus der Benzolmutterlauge erhält man noch eine bei 141° schmelzende und bei 151° sich zersetzende, in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform leicht lösliche *Säure* von der Formel $C_{16}H_{13}BrO_2$. Beim etwa fünfstündigen Erwärmen mit der 300fachen Menge Wasser verwandelt die γ_2-Diphenyl-β-bromparaconsäure sich in die *γ_2-Diphenylaconsäure (γ_2-Diphenylcrotonlactoncarbonsäure)*:

$$C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_5-\overline{C(-C_6H_5, -C{=}CH-CO-O})$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad COOH$$

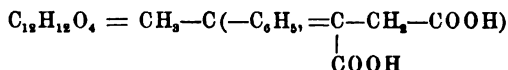
welche mit 1 Mol. Kristallwasser bei 100 bis 101°, im wasserfreien Zustande bei 138 bis 139° schmilzt, sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwerer in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in kaltem Wasser und Petroläther löst, in wässeriger Suspension und in Chloroformlösung sehr leicht Brom addiert, und in Sodalösung Kaliumpermanganatlösung fast momentan entfärbt. Das *Calciumsalz*, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ca$, bildet Nadeln oder Schuppen. Das *Baryumsalz*, $(C_{17}H_{11}O_4)_2Ba . 2^1/_2H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_{17}H_{11}O_4Ag$, erscheint

in glänzenden, ziemlich lichtbeständigen Schuppen. Beim Kochen der Diphenylaconsäure mit überschüssiger Kalilauge entsteht unter Sprengung des Lactonringes das Kaliumsalz der Oxydicarbonsäure. Das aus der Diphenylaconsäure unter Kohlensäureabspaltung entstehende γ_2-*Diphenylcrotonlacton*, $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5-C(C_6H_5, -CH=CH-CO-O)$, kristallisiert aus Wasser in kurzen, feinen Nädelchen, aus Äther in prächtigen, glänzenden, zu Drusen vereinigten Prismen, schmilzt bei 130 bis 131° und ist in Chloroform und Äther leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Man erhält es auch aus der γ_2-Diphenyl-β-bromparaconsäure und der γ_2-Diphenylaconsäure durch Kochen mit 3 proz. Natronlauge. Es löst sich in siedender Sodalösung, und eine alkalische Lösung des Lactons färbt eine Kaliumpermanganatlösung momentan grün und bewirkt erst nach einigen Stunden Mangansuperoxydabscheidung. *Wt.*

Hans Stobbe. Kondensation des Acetophenons mit Bernsteinsäureester[1]). — Das schon früher[2]) beschriebene Verfahren der Kondensation des Acetophenons mit Bernsteinsäureester wurde in folgender Weise abgeändert: Eine Mischung von Acetophenon (165,5 g) und Bernsteinsäureester (240 g) wurde langsam in eine im Eis-Kochsalzgemisch abgekühlte Lösung von Natrium (63,5 g) in absolutem Alkohol (800 g) eingetragen, die hellgelbe, klare Flüssigkeit nach fünf- bis achttägigem Verweilen im Kältegemisch einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol dann abdestilliert, und der Rückstand mit Äther extrahiert. In dem Ätherrückstande wurde das Vorhandensein von *Methylphenylcarbinol* nachgewiesen. Der mit Äther extrahierte Rückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die hierbei sich abscheidenden, braunen, öligen Estersäuren durch Kochen mit einem großen Überschuß von Barythydrat verseift und das durch Zersetzen der Baryumsalze mit Salzsäure erhaltene Gemisch der Rohsäuren durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Die Trennung der darin enthaltenen Säuren erfolgte auf Grund der Tatsache, daß die beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren sich in der Kälte durch Acetylchlorid anhydrisieren lassen, während die Methylenphenylbrenzweinsäure dabei unverändert bleibt. Das Säuregemisch wurde demnach 12 Stunden lang in der Kälte mit frisch destilliertem Acetylchlorid behandelt und das hierbei sich ausscheidende

[1]) Ann. Chem. 308, 114—155. — [2]) Daselbst 282, 288; JB. f. 1894, S. 980 ff.

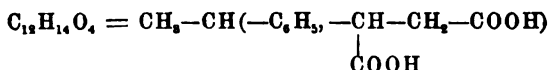
Methylphenylitaconsäureanhydrid abfiltriert. Die Acetylchloridmutterlaugen wurden im Exsiccator über Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet und der rückständigen Kristallmasse das Itaconsäureanhydrid durch Auskochen mit der 20fachen Menge Schwefelkohlenstoff entzogen. Nun erübrigte es noch, einerseits die gelösten Anhydride zu trennen, andererseits das noch ungelöste Methylphenylisoitaconsäureanhydrid von der ebenfalls ungelösten Methylenphenylbrenzweinsäure zu trennen. Die Trennung der gelösten Anhydride geschah in der Weise, daß das Anhydridgemisch durch kurzes Kochen mit Wasser in das Säuregemisch übergeführt, dieses aus Benzol oder Wasser fraktioniert, kristallisiert, die einzelnen verschieden schmelzenden Fraktionen nochmals anhydrisiert und die Reinigung der Anhydride wieder in der gleichen Weise vollzogen wurde. Die Trennung des Methylphenylisoitaconsäureanhydrids von der Methylenphenylbrenzweinsäure gelang in der Weise, daß entweder das Isoanhydrid mit großen Mengen Schwefelkohlenstoff aus der darin sehr schwer löslichen Säure herausgelöst oder daß die beiden Verbindungen durch verdünnte Sodalösung getrennt wurden oder endlich, indem das Gemisch aus der 40fachen Menge Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und die so gewonnenen großen, durchsichtigen Kristalle des Isoanhydrids mechanisch von den kleinen, undurchsichtigen Warzen der Methylenphenylbrenzweinsäure getrennt wurden. — I. Die *γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure:*



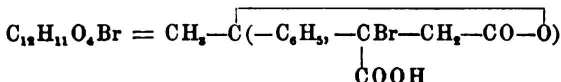
$$C_{12}H_{12}O_4 = CH_3{-}C(-C_6H_5,=\underset{\substack{|\\ COOH}}{C}-CH_2-COOH)$$

Dieselbe wird durch kurzes Kochen ihres Anhydrids mit Wasser erhalten und schmilzt unter starker Zersetzung bei 171°. Sie kristallisiert aus Wasser in schilfähnlichen, 5 bis 10 qcm großen Blättern, die bei der leisesten Berührung in kleine, lanzettförmige Spieße zerfallen, welche nach Messungen von Reinisch dem monoklinen Systeme angehören, aus Chloroform in einem Haufwerk von Platten und aus Äther in stark glänzenden, flächenreichen Kristallen. 1 Gew.-Tl. Säure löst sich bei etwa 17° in der 580fachen Menge kalten Benzols. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ca$, bildet aus mikroskopischen, flachen, monoklinen Nädelchen bestehende, glänzende Kristallkörner. Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, stellt rhombische Kristalle dar. Das beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid in der Kälte gewonnene *Anhydrid*, $C_{12}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Chloroform in ausgehöhlten Pyramidenformen, aus absolutem Alkohol in Spießen, aus Petroläther in langen Nadeln, aus

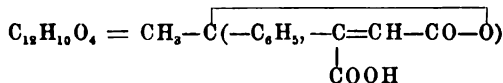
Schwefelkohlenstoff in feinen, biegsamen Nadeln oder derberen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 114° und löst sich leicht in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform. Durch kurzes Kochen mit Wasser wird es in die bei 171° schmelzende Methylphenylitaconsäure zurückverwandelt. Bei der Oxydation der γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat bei 0° entsteht Acetophenon und daneben noch Brenztraubensäure, Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Malonsäure. Die bei der Reduktion der γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure (5 g) in wässeriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung mit 4 proz. Natriumamalgam (1 kg) sich bildende *γ-Methyl-γ-phenylbrenzweinsäure:*



kristallisiert aus Wasser in feinen, biegsamen Nädelchen, aus Benzol in sternförmig gruppierten, kurzen Prismen, schmilzt bei 144 bis 146,5° und ist in kaltem Benzol sehr schwer, in Alkohol und Äther leichter löslich. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ca$, ist ein gelatinöser Niederschlag, das *Baryumsalz* ebenfalls eine schleimige Masse, das *Silbersalz*, $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, ein weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Die schon früher[1]) beschriebene, bei der Bromierung der γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure entstehende *cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäure:*



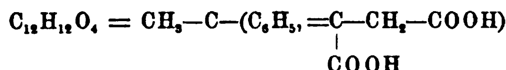
kristallisiert aus Chloroform in undurchsichtigen Warzen, aus Benzol in flachen Nädelchen, schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 161° und wird durch Kochen mit Wasser unter Bromwasserstoffabspaltung in die *γ-Methyl-γ-phenylaconsäure:*



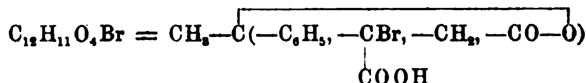
übergeführt, welche sich aus ihrer wässerigen Lösung in langen, bei 178 bis 179° schmelzenden, rhombischen Nädelchen ausscheidet, in Sodalösung momentan Kaliumpermanganatlösung entfärbt und im Gegensatz zu der Diphenylaconsäure beim Kochen mit Wasser keine Kohlensäure abspaltet. Ihre Erdalkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_9O_4)_2Ba$, fällt aus kon-

[1]) Ann. Chem. 282, 297; JB. f. 1894, S. 980 ff.

zentriert alkoholischer Lösung in zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Beim Kochen mit Alkalien geht die Methylphenylaconsäure zuerst in das Salz einer Oxydicarbonsäure über, welches sich dann unter freiwilliger Abspaltung von Alkali in das Salz der einbasischen Lactonsäure umwandelt. — II. *γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure:*

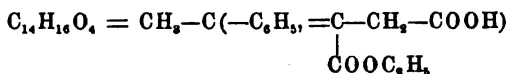


Die Säure wird durch Kochen ihres Anhydrids mit Wasser gewonnen, schmilzt unter Zersetzung bei 183 bis 185°, kristallisiert aus Wasser in kleinen Nädelchen, aus Äther in langen Nadeln und ist in Wasser fast genau so schwer löslich, wie die Methylphenylitaconsäure, dagegen in absolutem Äther etwa neunmal so schwer löslich, als ihre stereoisomere, in kaltem Benzol nahezu unlöslich und in kaltem Chloroform sehr schwer löslich. Ihre Erdalkalisalze sind in Wasser bedeutend leichter löslich, als die der isomeren Methylphenylitaconsäure. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ca . 2H_2O$, bildet rhombische Nädelchen, das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, verfilzte Nadeln. Der *Diäthyläther*, $C_{10}H_{10}(COOC_2H_5)_2$, stellt ein unter gewöhnlichem Druck zwischen 305 und 307° destillierendes, nicht erstarrendes Öl dar, an welchem vergeblich versucht wurde, Natriummalonsäureester anzulagern. Das durch Lösen der Säure in der dreifachen Menge kalten Acetylchlorids gewonnene *Anhydrid*, $C_{12}H_{10}O_3$, kristallisiert aus Acetylchlorid monoklin, aus Schwefelkohlenstoff in flachen, anscheinend rhombischen Täfelchen, aus Chloroform in rhombischen Täfelchen, schmilzt bei 138° und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser sehr schnell wieder in die Säure. Bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganatlösung lieferte die γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure ganz dieselben Oxydationsprodukte wie die γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure. Die beim Behandeln der γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure (2,5 g) mit Wasser (3 g) und Brom (1,8 g) entstehende *trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäure:*



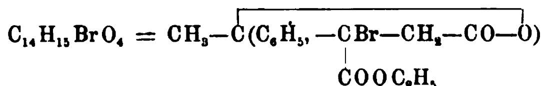
kristallisiert aus Benzol in großen, durchsichtigen Prismen, aus Chloroform in prächtig glänzenden, 1 Mol. Kristallchloroform enthaltenden Formen von rhomboëdrischem Habitus, schmilzt bei 129°, zersetzt sich langsam bei 147°, ist in Äther und Alkohol

leicht, in Petroläther schwer löslich, und gibt beim Kochen mit Wasser die gleiche β-Methyl-γ-phenylaconsäure, wie die cis-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäure. — III. *γ-Methyl-γ-phenylisoitaconestersäure:*



$$C_{14}H_{16}O_4 = CH_3-C(-C_6H_5)=C(-COOC_2H_5)-CH_2-COOH$$

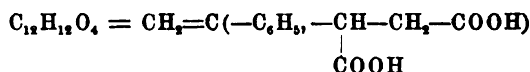
Man erhält diese Säure aus einem Reaktionsgemisch von 1 Mol. Acetophenon (83 g), 1 Mol. Bernsteinsäureester (120 g) und 2 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat (94 g) nach achttägigem Verweilen im Eis-Kochsalzgemisch, indem man die in Wasser gelöste Masse ohne längeres Verweilen bei Zimmertemperatur ansäuert, das Gemenge der dabei ausfallenden Säuren in Äther aufnimmt und die über entwässertem Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung langsam verdunsten läßt. Dabei scheidet sich die Estersäure in benzoësäureähnlichen Schuppen aus und wird von der die drei Dicarbonsäuren enthaltenden Mutterlauge durch Filtrieren und Waschen mit kaltem Benzol getrennt und durch Umkristallisieren aus Wasser und aus wenig Benzol gereinigt. Die so gewonnene *γ-Methyl-γ-phenylisoitaconestersäure* schmilzt bei 110 bis 112°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und kristallisiert aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen oder in wohlausgebildeten Nadeln oder Platten, aus Benzol und Petroläther in langen Nadeln, aus Äther in großen, rhombischen Platten und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_{15}O_4)_2Ca \cdot H_2O$, bildet haarfeine, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{15}O_4Ag$, erscheint in kleinen, vierseitigen, schiefwinkligen Prismen. Beim Kochen mit 1 proz. Barytwasser wird die Estersäure leicht verseift. Der beim Behandeln der in Wasser (10 g) suspendierten γ-Methyl-γ-phenylisoitaconestersäure (5 g) mit Brom (3,2 g) entstehende *trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäure-Äthyläther:*



$$C_{14}H_{15}BrO_4 = CH_3-\overline{C(C_6H_5)-CBr(COOC_2H_5)-CH_2-CO-O}$$

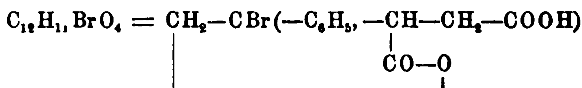
scheidet sich aus seiner Lösung in Petroläther in wohlausgebildeten, harten, rhomboëdrischen, bei 103 bis 104° schmelzenden Kristallen aus und wird beim längeren Digerieren mit verdünnter Natronlauge in die auch aus den beiden stereoisomeren γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäuren erhaltene, bei 179° schmelzende

γ-Methyl-γ-phenylaconsäure übergeführt. — IV. *γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure:*



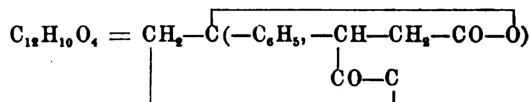
$C_{12}H_{12}O_4 = CH_2{=}C(-C_6H_5, -CH(COOH)-CH_2-COOH)$

Diese früher[1]) als Methylphenylaticonsäure beschriebene Säure wird nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten, schmilzt ohne Zersetzung bei 152 bis 154°, kristallisiert aus Wasser in feinen, rhombischen Nädelchen, aus Äther in großen Säulen, aus Benzol in haarfeinen Prismen, und ist in Wasser noch schwerer löslich als die beiden isomeren Itaconsäuren und in Äther schwerer löslich als die isomere Methylphenylitaconsäure, dagegen etwa sechsmal leichter als die Isoitaconsäure. Durch Acetylchlorid wird sie in der Kälte nicht anhydrisiert, beim mehrstündigen Kochen mit 10proz. Natronlauge in ein niedriger schmelzendes Säuregemisch verwandelt. Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ca$, bildet Schüppchen, das *Baryumsalz* mikroskopische, dünne Lamellen. Bei der Oxydation der γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganatlösung erhält man nur bei 115 bis 116° schmelzende *β-Benzoylpropionsäure* und Oxalsäure. Die γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in die bei 144 bis 146,5° schmelzende Methylphenylbrenzweinsäure überzuführen, gelang nicht. Die bei der Einwirkung von Brom (3,75 g) auf die in Chloroform (125 g) suspendierte Methylenphenylbrenzweinsäure (4,5 g) entstehende *β-Phenyl-β-brombutyrolactonessigsäure:*



$C_{12}H_{11}BrO_4 = CH_2-CBr(-C_6H_5, -CH(CO-O)-CH_2-COOH)$

kristallisiert aus Äther, Chloroform oder Benzol in schiefwinkligen, kurzen, bei 177° unter schwacher Zersetzung schmelzenden Prismen und verwandelt sich beim Behandeln mit Wasser in das *Lacton der β-Phenyl-β-oxybutyrolactonessigsäure:*



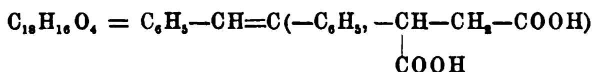
$C_{12}H_{10}O_4 = CH_2-C(-C_6H_5, -CH(CO-O)-CH_2-CO-O)$

welches lange, bei 144° schmelzende, in Chloroform leicht, in Alkohol und Äther schwer lösliche Nadeln bildet. Beim Behandeln dieses Dilactons mit Barytwasser oder verdünnter Kalilauge

[1]) Ann. Chem. 282, 301; JB. f. 1894, S. 980ff.

zeigte es sich, daß der eine Lactonring leichter gesprengt wird, wie der andere. Das Dilacton in eine isomere β-Phenylcrotonlactonessigsäure umzulagern, gelang nicht. *Wt.*

Karl Rußwurm. Kondensation des Desoxybenzoins mit Bernsteinsäureester[1]). — *γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure:*

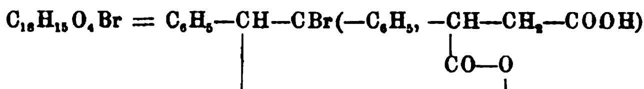


$C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5—CH=C(—C_6H_5, —CH(COOH)—CH_2—COOH)$

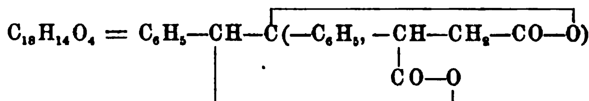
Die Darstellung dieser Säure erfolgt am besten in der Weise daß man zu 69 g in Äther suspendiertem, alkoholfreiem Natriumäthylat eine mäßig warme Lösung von 100 g Desoxybenzoin in 90 g Bernsteinsäureester hinzugibt und den Äther sofort auf dem Wasserbade abdampft. Die aus den Natriumsalzen abgeschiedenen Säuren werden mit Barythydrat oder Natronlauge verseift und erhält man auf diese Weise neben Bernsteinsäure und Benzoësäure nur die *γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure.* Dieselbe kristallisiert aus Benzol in flachen, 1 Mol. Kristallbenzol enthaltenden Nadeln, aus Wasser in kleinen, 2 Mol. Kristallwasser enthaltenden Blättchen, schmilzt ohne Zersetzung bei 151 bis 152°, ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer, in Petroläther fast nicht löslich, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und läßt sich durch Einwirkung von Acetylchlorid nicht anhydrisieren. Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ba . 3 H_2O$, bildet in Wasser schwer lösliche, mikroskopisch kleine, warzenförmige Kristallkomplexe. Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ca$, kristallisiert in weißen, in Wasser schwer löslichen Schüppchen. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, stellt einen ziemlich leicht beständigen Niederschlag dar. Der *Diäthyläther*, $C_{16}H_{14}(COOC_2H_5)_2$, erscheint, aus Petroläther kristallisiert, in warzenförmigen, bei 39 bis 41° schmelzenden Kristallaggregaten, läßt sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt verflüchtigen und gibt beim Verseifen mit 5 proz. Kalilauge oder mit Barytwasser wieder die bei 151 bis 153° schmelzende γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure, läßt sich aber nicht mit Natriummalonester vereinigen. Bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat bei 0° spaltet sich die γ-Benzyliden-γ-phenylbrenzweinsäure fast ausschließlich in β-Benzoylpropionsäure und Benzaldehyd, welcher letztere zu Benzoësäure oxydiert wird. Daneben entstehen noch geringe Mengen von Oxalsäure und von einer bei 203 bis 204° schmelzenden *Säure*, $C_{18}H_{14}O_5$, deren Natur noch nicht festgestellt werden konnte. Die beim Behandeln von γ-Benzyliden-γ-phenyl-

[1]) Ann. Chem. 308, 156—174.

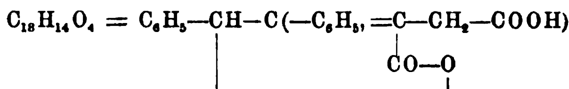
brenzweinsäure in Chloroformlösung mit etwas mehr als der auf 2 Atome berechneten Menge Brom entstehende *β,γ-Diphenyl-β-brombutyrolactonessigsäure:*



bildet weiße, je nach der Art des Erhitzens bei 141 bis 143° oder bei 144 bis 145° schmelzende, in Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Benzol und Chloroform schwerer, in Schwefelkohlenstoff sehr wenig, in Petroläther nicht lösliche, glänzende Blättchen. Beim Schmelzen und ebenso beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung verwandelt sie sich zunächst in das *Dilacton (Lacton der β,γ-Diphenyl-β-oxybutyrolactonessigsäure)* und dieses dann weiter in die *stabile β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure.* Das *Dilacton (Lacton der β,γ-Diphenyl-β-oxybutyrolactonessigsäure)*:



kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Benzol-Petroläther in feinen, langen, ohne Zersetzung zwischen 189 und 191° schmelzenden, in Alkohol, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff schwer, in Petroläther nicht löslichen Nadeln. Wird dasselbe in verdünnt alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge titriert, so wird nur ein Lactonring unter Bildung einer Oxymonocarbonsäure aufgespalten, durch überschüssige, siedende Kalilauge werden beide Lactonringe gesprengt. Durch siedendes Wasser wird das Dilacton in die *stabile β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure:*



umgelagert, welche aus 90proz. Alkohol unter Zusatz von Wasser in kleinen, $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltenden, unter Rubinrotfärbung und starker Gasentwickelung je nach der Art des Erhitzens bei 210 bis 213° oder bei 213 bis 214° schmelzenden, in Alkohol und Äther leicht, in heißem Benzol und heißem Wasser schwer, in Petroläther nicht löslichen Nadeln kristallisiert. Das *Calciumsalz*, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ca$, stellt eine braune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse dar. Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ba$, bildet kleine, gelbe Nadeln. Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, ist ein weißes,

grobkörniges, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Aus den Chloroformmutterlaugen der β,γ-Diphenyl-β-brombutyrolactonessigsäure erhält man beim Behandeln derselben mit wenig Wasser zwei neue bromfreie Säuren, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Chloroform getrennt wurden. Die in kaltem Chloroform lösliche Säure erwies sich als eine mit der stabilen β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure isomere *Lactonsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$, die in Chloroform unlösliche *Säure* hat die Formel $C_{18}H_{16}O_5$. Die *Lactonsäure*, $C_{18}H_{14}O_4$, kristallisiert aus Benzol in sternförmig gruppierten, unter vorheriger Erweichung bei 95° schmelzenden 1 oder $1^1/_2$ Mol. Kristallbenzol enthaltenden, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in warmem Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Nadeln und verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in ein Gemisch der stabilen β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure und des Dilactons. Die *Säure*, $C_{18}H_{16}O_5$, ist wahrscheinlich als *β,γ-Diphenyl-β-oxybutyrolactonessigsäure* aufzufassen, sie kristallisiert aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol, schmilzt bei 169 bis 171,5°, ist in Alkohol, Äther und heißem Wasser leicht, in heißem Benzol sehr schwer, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast nicht löslich und scheint durch wasserentziehende Mittel in die stabile β,γ-Diphenylcrotonlactonessigsäure umgewandelt zu werden. *Wt.*

Karl Rußwurm und Julius Schulz. Kondensation des Dibenzylketons mit Bernsteinsäureester. γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure[1]). — Die Verfasser stellten das *Dibenzylketon* durch Destillation von phenylessigsaurem Baryum unter 200 mm Druck dar. Das hierbei zwischen 180 und 240° übergehende Rohketon siedete unter 23 bis 24 mm Druck bei 199 bis 201°, unter 12 mm Druck bei 181 bis 184° und das aus diesem Destillate sich ausscheidende reine *Dibenzylketon* zeigte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther oder verdünntem Alkohol den Schmelzp. 34 bis 35°. Die Gewinnung der *γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure* aus dem Dibenzylketon erfolgte nach dem von H. Stobbe[2]) schon früher beschriebenen Verfahren, und zwar wurde je nach der Behandlung des Gemisches von 1 Mol. Bernsteinsäureester und 1 Mol. Dibenzylketon in ätherischer Lösung mit 2 oder 4 Mol. Natriumäthylat die Dicarbonsäure oder deren Estersäure erhalten. Der so gewonnene *γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure-Monoäthyläther*, $C_{21}H_{22}O_4$, wird aus seiner heißen, alkoholischen Lösung durch Wasser in prächtigen, langen, lanzettförmigen Kristallen gefällt,

---

[1]) Ann. Chem. 308, 175—183. — [2]) Daselbst 282, 281; JB. f. 1894, S. 980 ff.

er schmilzt bei 127,5 bis 129° und ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser und sehr schwer löslich in heißem Wasser (1 Tl. etwa in 6000 Tln.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung gibt er ein gelbes, reichliche Mengen Bromwasserstoff abgebendes Öl. Das *Baryumsalz*, $(C_{21}H_{21}O_4)_2Ba$, bildet feine, rosettenartig verwachsene Nädelchen. Die, wie oben angegeben, erhaltene *γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure*, $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5{-}CH{=}C[{-}CH_2{-}C_6H_5, {-}CH({-}COOH, {-}CH_2{-}COOH)]$ [1]), kristallisiert aus heißem Wasser in schillernden Blättchen und Nadeln, schmilzt bei 146 bis 147° zu einer opalisierenden Flüssigkeit, welche erst bei 150° völlig durchsichtig wird, ist in Alkohol, Äther, heißem Chloroform und Benzol löslich und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie in schwefelsaurer Lösung zu reduzieren gelang ebensowenig, wie aus ihren weniger gut kristallisierenden Anteilen vergeblich versucht wurde, eine isomere Säure, etwa die Dibenzylitaconsäure, zu erhalten. Das *Natriumsalz*, $C_{19}H_{16}O_4Na_2$, fällt aus seiner Lösung in 90proz. Alkohol in sternförmig gruppierten Lamellen aus. Das *Calciumsalz*, $C_{19}H_{16}O_4Ca$, erscheint in kleinen Kriställchen. Das *Baryumsalz*, $C_{19}H_{16}O_4Ba$, gleicht dem Calciumsalz. Das *Silbersalz*, $C_{19}H_{16}O_4Ag_2$, bildet weiße, lichtbeständige Flocken. Bei der Oxydation der γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure in Sodalösung mit Kaliumpermanganat erhält man die schon von Fittig und Stern [2]) beschriebene, aus Petroläther in langen, seideglänzenden, bei 53 bis 55° schmelzenden Nadeln kristallisierende *δ-Phenylävulinsäure*, deren *Semicarbazon*, $C_{12}H_{15}N_3O_3$, sich aus 50proz. Alkohol in schönen, rein weißen, bei 182 bis 183° unter Gelbfärbung und Gasentwickelung schmelzenden Nadeln abscheidet. Die beim Behandeln der γ-Benzyliden-γ-benzylbrenzweinsäure (6 g) in Chloroformlösung (100 g) mit Brom (3 g) entstehende *γ-Phenyl-β-benzyl-β-brombutyrolactonessigsäure*, $C_{19}H_{17}BrO_4$, kristallisiert aus Benzol in rosettenartig verwachsenen, bei 157 bis 159° unter starker Gasentwickelung und Gelbfärbung schmelzenden Spießen. Aus ihren öligen, bromhaltigen Mutterlaugen erhält man beim zweistündigen Digerieren mit wenig heißem Wasser ein Produkt, welches nur zum Teil in Soda löslich ist. Der in Soda unlösliche Teil ist das *Lacton der γ-Phenyl-β-benzyl-β-oxybutyrolactonessigsäure*, der in Soda lösliche Teil enthält die *γ-Phenyl-β-benzylcrotonlactonessigsäure*, $C_{19}H_{16}O_4$, welche bei 115 bis 117° schmelzende, in Äther,

---

[1]) Siehe auch H. Stobbe, Ber. 28, 3193; JB. f. 1895, S. 1196. — [2]) Ann. Chem. 268, 91; JB. f. 1892, S. 1614.

Chloroform und Benzol leicht, in Wasser und Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nadeln bildet. Das *Calciumsalz*, $(C_{19}H_{15}O_4)_2Ca$, stellt eine amorphe, hornartige Masse, das *Silbersalz*, $C_{19}H_{15}O_4Ag$, einen flockigen, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslichen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag dar. Das *Lacton der γ-Phenyl-β-benzyl-β-oxybutyrolactonessigsäure*, $C_{19}H_{16}O_4$, kristallisiert aus Benzol-Petroläther in feinen, ohne Zersetzung bei 202 bis 203° schmelzenden Nadeln und geht beim Behandeln mit 5 proz. Barytwasser unter schwacher Gelbfärbung (Bildung des Baryumsalzes einer Monooxylactonsäure) in das unlösliche, grobkörnige *Baryumsalz der Dioxydicarbonsäure* über. *Wt.*

Hans Stobbe. Über Kondensationen cyklischer Ketone mit Bernsteinsäureester[1]). — Im Hinblick auf die von ihm[2]) ausgeführte Kondensation aliphatischer und aromatischer Ketone mit Bernsteinsäureester zu γ-disubstituierten Ketonsäuren und zu γ-Alkylenbrenzweinsäuren untersuchte Verfasser auch das Verhalten von *Cyklopentanon*, C_5H_8O, gegen Bernsteinsäureester und erhielt bei wochenlanger Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat (2 Mol.) auf eine anfangs stark abgekühlte ätherische Lösung von Cyklopentanon (1 Mol.) und Bernsteinsäureester (1 Mol.) neben Succinylobernsteinsäureester ein Gemenge von Natriumsalzen. Die aus denselben abgeschiedenen, schwer kristallisierenden Estersäuren wurden mit Barytwasser verseift und die so erhaltenen schwerer löslichen Baryumsalze von den leichter löslichen getrennt. Aus den schwer löslichen Baryumsalzen wurde eine *Säure*, $C_{14}H_{18}O_4$, abgeschieden, welche nach der Gleichung: $2\,C_5H_8O + C_4H_6O_4 = 2\,H_2O + C_{14}H_{18}O_4$ aus 2 Mol. Cyklopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstanden ist. Die leichter löslichen Baryumsalze ergaben eine aus Wasser, Benzol und Äther kristallisierbare, unter stürmischer Zersetzung bei 205 bis 209° schmelzende *Säure*, $C_9H_{12}O_4$, welche aus 1 Mol. Cyklopentanon und 1 Mol. Bernsteinsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser gebildet ist. *Wt.*

Säuren mit mehr als 4 At. Sauerstoff.

Gioachino Griggi. Über eine empfindliche und wenig bekannte Reaktion der Gallussäure, welche zu ihrer Unterscheidung

---

[1]) Ber. 32, 3354—3356. — [2]) Ann. Chem. 308, 71, 79; siehe diesen JB., S. 1851 ff.

von der Digallussäure und der Pyrogallussäure ausreicht[1]. — Wird zu einer 1 proz. Lösung von *Gallussäure* 1 ccm einer Cyankaliumlösung (1:30) gegeben und umgeschüttelt, so entsteht eine hell rubinrote Färbung, welche beim Stehen verschwindet, bei erneutem Umschütteln aber wieder erzeugt wird, um bei weiterem Stehen wieder zu verschwinden. Daß diese Färbung auf einer Oxydation beruht, wird dadurch wahrscheinlich, daß sie auch durch Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden kann. *Digallussäure* und *Pyrogallussäure* färben sich unter ähnlichen Bedingungen nur gelbrot. Durch Wasserstoffsuperoxyd wird das Gemisch von Pyrogallussäure und Cyankaliumlösung gelbbraun gefärbt, das Gemisch von Digallussäure und Cyankaliumlösung schmutzig weiß gefärbt. *Wt.*

Otto Rosenheim u. Philip Schidrowitz. Notiz über die optische Aktivität der Gallusgerbsäure[2]. — Die Untersuchung der Verfasser über die *optische Aktivität der Gallusgerbsäure* ist schon früher an anderem Orte[3] veröffentlicht worden. *Wt.*

Adolf Heinemann. Beitrag zur Analyse der Gallusgerbsäure[4]. — Verfasser faßt als *Gallusgerbsäure* diejenigen Bestandteile von Gallen oder Sumach auf, welche die gebräuchlichen Tanninreaktionen geben, also in Alkohol und warmem Wasser in allen Verhältnissen löslich sind, Eisenoxydsalze schwarzblau färben und durch Leimlösung, Eiweiß, tierische Haut, Alkaloide, basische Farbstoffe u. s. w. gefärbt werden. Bezüglich der Analysenmethoden beschränkte er sich auf die Tanninabsorption durch Hautpulver und nach seinen Untersuchungen fallen die Gewichtsbestimmungen stets niedriger aus, als die maßanalytischen. Die hohen Differenzen zwischen der Gewichts- und Maßanalyse werden nur durch die Absorption von Substanzen, die Kaliumpermanganat stark reduzieren, verursacht. In stark gallussäurehaltigen Lösungen ist die maßanalytische Methode zur Bestimmung des Tannins völlig unbrauchbar. Dagegen gibt die Gewichtsanalyse in gallussäurehaltigen Lösungen brauchbare Werte, solange der Gallussäuregehalt etwa 5 bis 10 Proz. nicht überschreitet. Als zuverlässig ergab sich folgender Analysengang: Eine etwa 1 bis 1,5 g:100 enthaltende Tanninlösung wird mit 3 g gereinigtem Hautpulver behandelt, unter häufigem Schütteln etwa 14 bis 16 Stunden sich selbst überlassen, danach durch Papier filtriert, auf Tannin und

---

[1] Boll. chim. farm. 38, 5—6; Ref. Chem. Centr. 70, I, 454. — [2] Chem. News 79, 142. — [3] Chem. Soc. J. 73, 878—885; JB. f. 1898, S. 1882. — [4] Zeitschr. angew. Chem. 1899, S. 245—253.

event. auf Hautpulver geprüft, und durch Eindampfen und Trocknen einer gewissen Menge das Nichttannin bestimmt. Die Differenz gegen die Trockensubstanz der ursprünglichen Lösung ergibt das in der Lösung enthaltene Tannin. Die vom Verfasser beobachtete Tatsache, daß 1 g Gallussäure genau so viel Kaliumpermanganat verbraucht, wie 1,505 g Tannin, läßt auf leicht abspaltbare Esterverbindungen in den Carboxylgruppen schließen. Nach seiner Ansicht hat die Gallussäure offenbar drei, die Digallussäure voraussichtlich fünf freie Hydroxylgruppen. Das aus der Titration hervorgehende Verhältnis würde in der Pyrogallussäure auf je zwei Gallussäurekerne mit zusammen sechs Hydroxylgruppen annähernd vier freie und zwei gebundene Hydroxylgruppen ergeben. *Wt.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von Wismutoxyjodidlacken des Tannins. [D. R.-P. Nr. 101776][1]). — Verbindungen von hohem therapeutischen Werte, der *Monowismutoxyjodidlack*, *Diwismutoxyjodidlack*, *Diwismutoxydijodidlack des Tannins* können aus Tannin und Wismutoxyjodid, bezw. Körpern, welche zu dessen Bildung führen, gewonnen werden oder auch durch Jodierung der zuerst dargestellten *Wismuttanninlacke* vermittelst der Jodsalze. Die erhaltenen Produkte sollen zur Herstellung von Verbandgaze, Salben und Streupulver Verwendung finden. *Sd.*

J. Herzig und F. Wenzel. Über die Carbonsäureester der Phloroglucine[2]). — Die Verfasser erhielten den *Phloroglucincarbonsäure-Methyläther*, $C_8H_8O_5$, durch dreistündiges Kochen von trockenem phloroglucinsaurem Silber mit der dreifachen Menge Jodmethyl. Aus 30- bis 40proz. Methylalkohol kristallisiert er in kurzen, weißen, bei 166 bis 168° schmelzenden, in Alkohol, Äther und Essigäther leicht, in Benzol und Wasser schwer löslichen Nadeln. Durch Ätzkalk wird er quantitativ zu Phloroglucincarbonsäure verseift, die ihrerseits beim Kochen mit Wasser in Phloroglucin übergeht. Der auf analoge Weise dargestellte *Phloroglucincarbonsäure-Äthyläther* scheint nur geringe Kristallisationsfähigkeit zu besitzen. *Wt.*

H. Limpricht. Über die o-p-Benzophenondicarbonsäure[3]). — Die *o-p-Benzophenondicarbonsäure*, $CO(-\underset{[1]}{C_6H_4}COOH, -\underset{[2]}{C_6H_4}\underset{[4]}{COOH}).H_2O$, entsteht bei der Oxydation der aus Phtalsäure-

---

[1]) Patentbl. 20, 186. — [2]) Ber. 32, 3541—3542. — [3]) Ann. Chem. 309, 96—114.

anhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid gewonnenen p-Toluyl-o-benzoësäure[1]) in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat und kristallisiert aus verdünntem Weingeist in zu Drusen vereinigten, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden Nadeln, aus Eisessig in wasserklaren, triklinen Kristallen von nadel- bis säulenförmigem Habitus und aus Toluol in Kristallen von mehr tafelförmigem Habitus. Die wasserfreie Säure kristallisiert aus Eisessig in zu Warzen und Krusten vereinigten Schuppen. Sie schmilzt bei 235°, löst sich leicht in heißem Eisessig und starkem Weingeist, viel weniger in verdünntem Weingeist und läßt sich unter 30 mm Druck teilweise unverändert überdestillieren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sie sich in Benzoësäure und Terephtalsäure. Erhitzt man sie zwei Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure auf 170°, so entsteht β-Anthrachinoncarbonsäure. Das *Ammoniumsalz*, $CO(C_6H_4COONH_4)_2 . 2H_2O$, kristallisiert in wahrscheinlich monoklinen Nadeln mit sechsseitigem Querschnitt. Das *Baryumsalz*, $CO(C_6H_4COO)_2Ba . 2H_2O$, stellt ein weißes Kristallpulver dar und gibt bei der trockenen Destillation einen in gelben, bei 140 bis 141° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Körper, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Das *Silbersalz*, $CO(C_6H_4COOAg)_2$, bildet wohl ausgebildete, lange, quadratisch abgestumpfte Prismen, ist in Wasser und Weingeist kaum löslich und schwärzt sich am Lichte. Der *Methyläther*, $CO(C_6H_4COOCH_3)_2$, stellt flache, säulenförmige, bei 107° schmelzende Kristalle dar. Das beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid entstehende *o-p-Benzophenondicarbonsäurechlorür*, $CO(C_6H_4COCl)_2$, kristallisiert aus Benzol oder Äther in wasserhellen, bei 102° schmelzenden, monoklinen Prismen mit orthodomatischer Endigung, destilliert unter 20 bis 30 mm Druck unverändert über und wird bei mehrtägigem Erhitzen mit Phosphorchlorid auf 150° in ein aus Benzol in citronengelben, bei 198° schmelzenden Nadeln kristallisierendes *Tetrachlorür* von der Formel $CO(-C_6H_4CCl_3, -C_6H_4COCl)$ oder $CCl_2(-C_6H_4COCl, -C_6H_4COCl)$ übergeführt. Beim vierstündigen Kochen der o-p-Benzophenondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erhält man *Benzophenondicarbonsäureacetanhydrid*, $CO(C_6H_4-CO-O-CO-CH_3)_2$, welches aus Eisessiglösung als weißes, bei 177° schmelzendes, in Alkalien lösliches Kristallpulver ausfällt. Wird die o-p-Benzophenondicarbonsäure vorsichtig in einem trockenen Kohlensäurestrome destilliert, so entsteht das *Anhydrid*, $CO(-C_6H_4-CO-O, -C_6H_4-CO)$, welches

[1]) Ann. Chem. 299, 300; JB. f. 1898, S. 1839.

aus ätherischer Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten, bei 184° schmelzenden, in Äther und Benzol leicht löslichen Nadeln ausfällt. Das beim Behandeln des oben beschriebenen Chlorürs mit Ammoniak sich bildende *o-p-Benzophenondicarbonsäureamid*, $CO(-C_6H_4CONH_2, -COC_6H_4CONH_2)$, kristallisiert aus Weingeist in wasserklaren, stark lichtbrechenden und doppelbrechenden, über 285° schmelzenden, in allen neutralen Lösungsmitteln außer Weingeist unlöslichen, anscheinend monoklinen Kristallen von spindelförmiger und dreieckiger Gestalt. Das Ammoniumsalz wird durch Erhitzen auf 205° in das ein weißes, kristallinisches, bei 251° schmelzendes, in Benzol, Aceton und Wasser unlösliches Pulver darstellende *Benzophenondicarbonsäureimid*, $CO(-C_6H_4CONH, -C_6H_4CO)$, übergeführt, welches beim Erwärmen mit Barytwasser das *Baryumsalz*, $[CO(-C_6H_4CON, -C_6H_4CO)]_2Ba$, in Form eines weißen Kristallpulvers liefert. Während das Chlorür beim Behandeln mit Anilin in Benzollösung das aus Weingeist in kleinen, farblosen, bei 227° schmelzenden, in Alkohol und Aceton löslichen, in Äther und Benzol unlöslichen Kristallen von prismatischem Habitus kristallisierende *Benzophenondicarbonsäuredianilid*, $CO[-C_6H_4CO(NHC_6H_5), -C_6H_4CO(NHC_6H_5)]$, gibt, wird es durch Behandeln mit Anilin in ätherischer Lösung in das *o-p-Benzophenondicarbonsäuremonoanilid*, $CO[-C_6H_4CO(NHC_6H_5), -C_6H_4COOH)]$, umgewandelt, welches aus weingeistiger Lösung in farblosen, zu Drusen vereinigten, bei 210° schmelzenden, in Weingeist, den kaustischen und kohlensauren Alkalien leicht, in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff nicht löslichen Nadeln ausfällt und ein *Baryumsalz*, $(CO[-C_6H_4CO(NHC_6H_5), -C_6H_4COO])_2Ba$, in Gestalt eines weißen Kristallpulvers und ein *Silbersalz*, $CO[-C_6H_4CO(NHC_6H_5), -COOAg]$, in Form eines weißen, sehr leicht empfindlichen Kristallpulvers liefert. Während beim Erwärmen der o-p-Benzophenondicarbonsäure in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat das *δ-Isoxazolon*, $C(-C_6H_4-CO-O, =N, -C_6H_4COOH)$, in langen, weißen, bei 300° schmelzenden, in siedendem Weingeist sehr schwer löslichen Nadeln erhalten wird, bildet sich beim Behandeln des Chlorürs mit Hydroxylaminchlorhydrat ein anderes, aus Weingeist in weißen, gekrümmten, mikroskopischen Nadeln, aus Eisessig in zu Drusen vereinigten Nadeln kristallisierendes, bei 213° schmelzendes *Oxim*, $CO[-C_6H_4C(NOH)-O, -C_6H_4C(NOH)]$. Beim Behandeln des mit Natron-

lauge schwach alkalisch gemachten Methyläthers in methylalkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat erhält man das weiße, in Weingeist, Aceton und Benzol lösliche, in Äther unlösliche, bei 190° schmelzende Nadeln darstellende *Ketoxim* desselben, $C[-C_6H_4COOCH_3, =NOH, -C_6H_4COOCH_3]$. Das *Phenylhydrazid der o-p-Benzophenondicarbonsäure*, $C(-C_6H_4COOH, =C_6H_5N_2, -C_6H_4CO)$, bildet sich beim Behandeln derselben in weingeistiger Lösung mit Phenylhydrazin und kristallisiert aus Weingeist in weißen, in Chloroform sehr leicht, in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Äther und Ligroin nicht löslichen, bei 253° schmelzenden Nadeln. Das bei dem Behandeln des Chlorürs mit Zinkäthyl in absolut-ätherischer Lösung entstehende *Benzophenondiketodiäthyl*, $CO(C_6H_4COC_2H_5)_2$, fällt aus weingeistiger Lösung in zusammengewachsenen, säulenförmigen, bei 105° schmelzenden Kristallen aus. Ebenso erhält man beim Versetzen des Chlorürs in Benzollösung mit Aluminiumchlorid das *Benzophenondiketodiphenyl*, $CO(C_6H_4COC_6H_5)_2$, in schönen, farblosen, bei 162° schmelzenden, in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Weingeist schwerer, in Äther und Ligroin nicht löslichen, anscheinend monoklinen Kristallen von rhombischem Umriß. Das aus o-p-Benzophenondicarbonsäure, Toluol und Aluminiumchlorid in analoger Weise dargestellte *Benzophenondiketoditolyl*, $CO(C_6H_4COC_6H_4CH_3)_2$, konnte nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden, wurde aber in Eisessiglösung durch Chromsäure in die *Benzophenondiketodiphenyldicarbonsäure*, $CO(C_6H_4COC_6H_4COOH)_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$, umgewandelt, welche meist in öligem Zustande, einmal aus Benzol als weißes, kristallinisches, bei 185 bis 190° schmelzendes, in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den Alkalien leicht, in Benzol weniger, in Ligroin nicht lösliches Pulver gewonnen wurde. Das *Baryumsalz*, $CO(C_6H_4COC_6H_4COO)_2Ba$, stellt ein weißes, kristallinisches Pulver dar. Die bei der Nitrierung der o-p-Benzophenondicarbonsäure mit konzentrierter Salpetersäure nicht im reinen Zustande zu erhaltende *Nitrobenzophenondicarbonsäure*[1]), $CO[-C_6H_3(NO_2)COOH, -C_6H_4COOH]$, wird am besten durch Oxydation der Nitrotoluylbenzoësäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat gewonnen. Sie scheidet sich aus weingeistiger Lösung in schwach gelblich gefärbten, kleinen, bei 225° schmelzenden Kristallen, aus wässeriger Lösung in farblosen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden, bei 230° schmelzenden Warzen aus und löst sich sehr leicht in heißem

[1]) Ann. Chem. 299, 310; JB. f. 1898, S. 1839.

Weingeist, ziemlich schwer in einer Mischung von Äther und Ligroin. Das *Silbersalz*, $CO[-C_6H_3(NO_2)COOAg, -C_6H_4COOAg]$, bildet in heißem Wasser ziemlich schwer lösliche, weiße, am Licht sich schwärzende Kristallkrusten. *Wt.*

J. Guinchard. Über einige Derivate des Succinylobernsteinsäureesters [1]). — Der durch mehrstündiges Kochen des nach dem Vorgange von Boeniger [2]) gewonnenen Dibromesters in alkoholischer Lösung mit Jodkalium dargestellte *Dijodhydrochinondicarbonsäureester*, $C_6(OH)_2J_2(COOC_2H_5)_2$, kristallisiert aus heißem Benzol in blendend weißen, sternförmig gruppierten, bei 167° schmelzenden Nadeln, welche sich unmittelbar oberhalb dieser Temperatur unter Jodausscheidung zersetzen. Der einmal farblos erhaltene Ester kristallisiert aus allen Lösungsmitteln in weißen Nadeln; dagegen sind seine Lösungen in Benzol, Äther und Chloroform intensiv grün gefärbt; fast farblos ist nur seine alkoholische Lösung bei einer Temperatur unter 0°, allein sie färbt sich schon bei gelindem Erwärmen intensiv grüngelb, um beim Erkalten diese Farbe fast wieder zu verlieren. Intensiv grün ist auch der geschmolzene Ester, bevor er sich unter Ausscheidung des violetten Joddampfes zersetzt. Diese Farbenänderungen des Dijodesters lassen sich unter den gleichen Bedingungen bei den analogen Dichlor- und Dibromestern nachweisen. Aus dem Ester die Dijodhydrochinoncarbonsäure zu erhalten, gelang nicht. Dagegen entsteht bei der Oxydation des Esters mit konzentrierter Salpetersäure in alkoholischer Lösung glatt der *Dijodchinondicarbonsäureester*, $C_6O_2J_2(COOC_2H_5)_2$, welcher kleine, orangefarbene, bei 231° unter Zersetzung schmelzende, in Äther und Alkohol schwer, in Benzol leicht lösliche Nadeln bildet. Der entsprechende Dibromhydrochinonester wird auch besser in analoger Weise durch Oxydation mit Salpetersäure, als nach dem bisherigen Verfahren durch Oxydation mit Brom im Sonnenlicht dargestellt. Im reinen Zustande schmilzt er bei 225 bis 226° und nicht bei 221°, wie Boeniger (l. c.) angibt. Beim Behandeln mit Ammoniak und Aminen gehen die Dihalogenchinondicarbonsäureester in Diamidochinondicarbonsäureester [3]) über. Der sowohl aus dem Dichlorester als auch aus dem Dijodester durch Behandeln mit 2 Mol.-Gew. Piperidin und 2 Mol.-Gew. Natron gewonnene *Dipiperidochinondicarbonsäureester*, $C_6O_2(C_5H_{10}N)_2(COOC_2H_5)_2$, bildet prachtvoll dunkelviolette, bei 148° schmelzende, in Alkohol und

[1]) Ber. 32, 1742—1744. — [2]) Ber. 21, 1758; JB. f. 1888, S. 1893 ff. — [3]) Zeckendorf, Ber. 20, 1308, 2796; JB. f. 1887, S. 2033—2037.

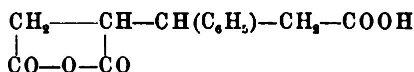
Benzol leicht, in Wasser nicht lösliche Kristalle. Mit Säuren bildet er keine Salze, von Natron wird er unter Abspaltung von Piperidin in Dioxychinondicarbonsäureester und durch Reduktion in Tetraoxyterephtalsäureester verwandelt. Der durch Behandeln des Dichlorchinonesters mit Monoäthylanilin gewonnene *Äthylanilidochinondicarbonsäureester*, $C_6O_2[(C_6H_5)(C_2H_5)N]_2(COOC_2H_5)_2$, kristallisiert aus Alkohol in rotvioletten, bei 182° schmelzenden Nadeln. Den oben beschriebenen Derivaten entsprechende Fluor- bezw. Cyanderivate zu erhalten, gelang nicht. Bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf den Dibromhydrochinondicarbonsäureester entstand ein gelbes, wahrscheinlich aus 1 Mol. Ester und 2 Mol. Zinkäthyl bestehendes Additionsprodukt, welches mit Wasser oder Säuren den ursprünglichen Ester regenerierte. Der Dichlorchinonester dagegen wurde durch Zinkäthyl in ein mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl verwandelt, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. *Wt.*

Jocelyn Field Thorpe und William Udall. Die cis- und trans-β-Phenylbutan-$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$-tricarbonsäuren, $COOH-CH_2-CH(C_6H_5)-CH(COOH)-CH_2-COOH$[1]. — Da die von W. H. Perkin jun. und J. F. Thorpe[2]) gewonnene β, β-Dimethylbutan-$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$-tricarbonsäure nicht allein große Unterschiede von der Isocamphoronsäure zeigte, sondern auch die merkwürdige Eigenschaft besitzt, weder selbst, noch in ihren Derivaten irgend welche Tendenz zum Kristallisieren zu zeigen, stellten die Verfasser die analog konstituierte *β-Phenylbutan-$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$-tricarbonsäure* dar, welche, da sie eine aromatische Gruppe enthält, starke Tendenz zum Kristallisieren haben sollte. Der durch 18 stündiges Erhitzen eines Gemisches von Cyanessigester (65 g) und Zimtsäure (90 g) mit einer Lösung von Natrium (11,5 g) in absolutem Alkohol (140 g) und weiteres Erhitzen des hier entstehenden Produktes mit Bromessigester (90 g) bis zur Neutralität gewonnene *β-Phenylbutan-α_1-cyan-$\alpha, \alpha_1, \alpha_2$-tricarbonsäure-Äthyläther*, $C_{20}H_{25}NO_6 = COOC_2H_5-CH_2-CH(C_6H_5)-C(CN)(COOC_2H_5)-CH_2-COOC_2H_5$, welcher einen unter 20 mm Druck zwischen 270 und 280° unter Zersetzung siedenden, gelben, dicken Sirup bildet, wird durch zweistündiges Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und darauf folgendes zehnstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu einem Gemisch von *cis-* und *trans-Phenylbutantricarbonsäure* verseift, das sich aus seiner Lösung in Aceton auf Zusatz von Benzol in $^1/_2$ Mol. Kristallbenzol enthaltenden, zwischen 130 und 137° schmelzenden Kristallen ab-

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 904—908. — [2]) Daselbst, S. 897—904; siehe diesen JB., S. 1103.

scheidet. Werden diese Kristalle mit etwas mehr Wasser gekocht, als zu ihrer Lösung nötig ist, so scheidet sich die ***trans-Säure*** beim Erkalten in gut ausgebildeten, $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltenden, bei 195° schmelzenden Prismen aus, während die sehr viel leichter lösliche *cis-Säure* in der Mutterlauge zurückbleibt. Die so gewonnene *trans-Phenylbutantricarbonsäure*, $COOH-CH_2$ $CH(COOH)-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH \cdot {}^1/_2 H_2O$, ist in Benzol und Petroläther unlöslich, in Aceton und wasserhaltigem Äther leicht löslich, konnte nicht im wasserfreien Zustande erhalten werden, gibt im Gegensatz zu der cis-Säure kein unlösliches Baryumsalz und wird durch sechsstündiges Kochen mit Acetylchlorid in die *Anhydrophenylbutantricarbonsäure*,



übergeführt, welche auf Zusatz von Petroläther zu ihrer Lösung in Aceton in feinen, bei 134 bis 135° schmelzenden Nadeln sich abscheidet und sich beim Kochen in die cis-Säure verwandelt. Aus ätherischer Lösung scheidet die trans-Säure sich in Form eines nicht kristallisierenden Gummis ab, der aber in Berührung mit Wasser sofort in die kristallisierende Hydratform übergeht. Die durch Fällen der Mutterlauge der trans-Säure mit Baryumchlorid in der Hitze und Zersetzen des so gewonnenen Baryumsalzes mit Salzsäure gewonnene *cis-Phenylbutantricarbonsäure*, $COOH-CH_2-CH(COOH)-CH(C_6H_5)-CH_2-COOH$, kristallisiert aus Wasser in Prismen, welche kein Kristallwasser enthalten und bei 178 bis 180° schmelzen. Ihr Baryumsalz ist in kaltem Wasser leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{11}$ $(COOAg)_3$, ist ein weißer, flockiger Niederschlag. Beim Kochen mit Acetylchlorid gibt die cis-Säure die gleiche, bei 134 bis 135° schmelzende Anhydrosäure, wie die trans-Säure. Beim Behandeln der Anhydrosäure in Benzollösung mit Anilin entsteht eine bei 140° schmelzende, kristallinische Verbindung. *Wt.*

W. Dieckmann. Über die Kondensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester[1]). — Verfasser erhielt bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester eine Verbindung, $C_{17}H_{18}O_6$, welche als *symmetrischer Phenylglutarsäureester* bezeichnet werden kann. Derselbe geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol in ein *Diketon*, $C_{11}H_{10}O_2$, über. In diesem symmetrischen

[1]) Ber. 32, 2227—2233.

Phenylglutarsäureester und seinen Derivaten liegen die ersten Vertreter eines mit einem Benzolkern kondensierten Heptamethylenringes vor, eines Ringsystems, das man vielleicht am besten als *Phenheptamethylen* oder *Benzoheptamethylen* bezeichnet. Der symmetrische Phenylglutarsäureester wäre danach *Benzo-* bezw. *Phen-1,5-diketoheptamethylen-2,4-carbonsäure*, das aus ihm erhaltene Diketon *Benzo-* bezw. *Phen-1,5-diketoheptamethylen* zu benennen. Die Kondensation des Phtalsäure-Äthyläthers und Glutarsäure-Äthyläthers wird am besten in der Weise ausgeführt, daß gleichmolekulare Mengen der Ester unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mit der 2 At. entsprechenden Menge drahtförmigen Natriums drei bis vier Stunden auf 120 bis 130° erhitzt werden. Der so gewonnene *symmetrische Phenylglutarsäure-Äthyl-ätherphen-1,5-diketoheptamethylen-2,4-dicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_{17}H_{18}O_6$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in farblosen, langen Nadeln oder prismatischen Kristallen aus, schmilzt bei 86 bis 87° und ist in Wasser fast nicht, in Alkohol in der Kälte wenig, in der Wärme leichter, in Ligroin ziemlich leicht, in Äther, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Kupferacetat fällt aus der ätherischen Lösung des Esters ein lichtgrünes Kupfersalz aus. Die anfangs fast farblose Lösung des Esters in verdünnter Natronlauge färbt sich allmählich rotgelb und scheidet nach dem Ansäuern nicht den Ester wieder, sondern eine Säure ab, welche durch Bildung intensiv rotgelber Alkalisalze ausgezeichnet und deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Das beim Kochen des Esters mit 20- bis 30 proz. Schwefelsäure entstehende *Phen-1,5-diketoheptamethylen*, $C_{11}H_{10}O_2$, kristallisiert aus Ligroin in großen, farblosen, prismatischen, bei 45 bis 46° schmelzenden, in Wasser fast nicht, in den organischen Solvenzien mit Ausnahme von Ligroin, worin es nur wenig löslich ist, äußerst leicht löslichen Kristallen. In Alkali ist es unlöslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Behandeln mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat liefert das Phendiketoheptamethylen ein bei 245° unter Zersetzung schmelzendes, in Wasser wenig, in verdünnter Alkalilauge leicht lösliches *Dioxim*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Das beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Phendiketoheptamethylens mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung gewonnene *Diphenylhydrazon*, $C_{23}H_{22}N_4$, schmilzt bei 190°, ist in Alkohol schwer, in Benzol leichter, in Essigäther und Chloroform sehr leicht löslich und wird durch Ligroin aus diesen Lösungen ausgefällt. Ebenso wie der Glutar-

säureester kondensiert sich auch der β-Phenylglutarsäureester mit dem Phtalsäureester, und der so gewonnene *symmetrische Phtalyl-β-phenylglutarsäure-Diäthyläther (Phen-3-phenyl-1,5-diketo-heptamethylen-2,4-dicarbonsäure-Diäthyläther)* kristallisiert aus Alkohol oder Essigäther in Blättchen oder prismatischen Kristallen, schmilzt bei 188° und ist in Äther, Benzol und Chloroform ziemlich leicht löslich. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. Die bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Korksäureester und Sebacinsäureester erhaltenen, in Sodalösung mit rotgelber Farbe löslichen Kondensationsprodukte sind ihrer Natur nach noch nicht aufgeklärt. *Wt.*

Th. Lanser. Über eine neue Darstellungsweise der Triphenyltrimesinsäure [1]). — Verfasser erhielt beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure mit Phosphoroxychlorid im Überschuß auf etwa 90° eine *Verbindung*, $C_{27}H_{16}O_5$, welche aus Nitrobenzolalkohol in farblosen, bei 256° schmelzenden Blättchen kristallisierte, in kaltem, wässerigem Alkali, sowie in Alkohol, Äther und Eisessig unlöslich, in Benzol schwer löslich und auch in kaltem, alkoholischem Kali löslich war. Durch Kochen mit verdünnter, wässeriger Kalilauge wurde dieselbe in eine bei 257 bis 259° schmelzende, in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton leicht, in Benzol schwer lösliche *Säure*, $C_{27}H_{18}O_6$, übergeführt, welche sich als identisch mit der von Gabriel und Michael [2]) bei der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Tribenzoylenbenzol gewonnenen und als *Phenenyltribenzoësäure* bezeichneten Säure erwies. Auf Grund ihrer Bildungsweise sowohl aus Tribenzoylenbenzol, als auch aus Phenylpropiolsäure schlägt Verfasser vor, diese Säure lieber als *Triphenyltrimesinsäure* zu bezeichnen. Ein *Anhydrid der Triphenyltrimesinsäure*, $C_{54}H_{30}O_9$, erhält man beim Erhitzen der Säure auf 200° oder auch mit Phosphoroxychlorid. Es kristallisiert aus Benzol-Ligroin in farblosen, bei 257 bis 259° schmelzenden, in Alkohol schwer, in Eisessig und Benzol leichter, in Ligroin nicht löslichen Nadeln und geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge wieder in die Triphenyltrimesinsäure über. Der durch Behandeln des Silbersalzes der Triphenyltrimesinsäure mit Jodmethyl gewonnene *Triphenyltrimesinsäure-Trimethyläther*, $C_{30}H_{24}O_6$, kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in farblosen, bei 121° schmelzenden Blättchen. Der *Triphenyltrimesinsäure-Triäthyläther*, $C_{33}H_{30}O_6$, bildet farblose, bei 129 bis 130° schmelzende Nädelchen. *Wt.*

---

[1]) Ber. 32, 2478—2481. — [2]) Ber. 11, 1008.

G. Errera. Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. I. Einwirkung von Äthoxymethylenacetessigester auf Acetondicarbonsäureester[1]). — Durch Versetzen einer durch Lösen von 0,4 g (1 At.) Natrium und 1,5 g (1 Mol.) Acetondicarbonsäureester in absolutem Alkohol hergestellten Lösung von Natracetondicarbonsäureester mit 1,2 g (1 Mol.) Äthoxymethylenacetessigester ebenfalls in alkoholischer Lösung unter Wasserkühlung wird ein Körper von der Formel $C_{16}H_{20}O_7$ erhalten, welcher nicht der Acetondicarbonsäuremethenylacetessigsäureester ist, sondern der aus diesem durch Ringschließung und Wasserabspaltung entstehende *Methyloxytrimesinsäure-Triäthyläther*, $C_6H.(-OH, -CH_3, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$. Derselbe kristallisiert aus Petroleumäther oder Alkohol in gut ausgebildeten Kristallen, welche nach Messungen von La Valle dem monoklinen System angehören, schmilzt bei 47° und ist in Wasser nicht, in Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht, in Ligroin weniger löslich. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Die *Natriumverbindung des Methyloxytrimesinsäure-Triäthyläthers*, $C_{16}H_{19}O_7Na$, wird am besten erhalten, indem man eine absolut alkoholische Lösung von 1,5 g (1 At.) Natrium mit 13,1 g (1 Mol.) mit Sodalösung gereinigtem Acetondicarbonsäureester und 12,6 g (1 Mol.) Äthoxymethylenacetessigester versetzt, das Gemisch einige Stunden stehen läßt und danach nochmals eine absolut alkoholische Lösung von 1,5 g Natrium hinzugibt. Die hierbei sich abscheidende *Natriumverbindung* kristallisiert aus Alkohol, worin sie in der Kälte wenig, in der Wärme leichter löslich ist, in langen, weißen, verfilzten Nadeln, die auch in kaltem Wasser wenig löslich sind. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich rasch unter Bildung des *Natriumsalzes des Methyloxytrimesinsäure-Diäthyläthers*, aus welchem durch Salzsäure der freie *Methyloxytrimesinsäure-Diäthyläther*, $C_6H(-OH, -CH_3, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -COOH)$, abgeschieden wird. Derselbe scheidet sich aus Toluol in schönen, durchsichtigen, glänzenden Kriställchen aus, die nach Messungen von La Valle dem monoklinen Systeme angehören, schmilzt bei 137 bis 138° und löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Das *Natriumsalz*, $C_{14}H_{15}O_7Na . 3^1/_2 H_2O$, kristallisiert aus Wasser in weißen, sehr leicht löslichen, $3^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltenden Nädelchen. Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{15}O_7)_2Ba.4H_2O$, bildet kleine, sehr feine, in kaltem

[1]) Ber. 32, 2776—2792.

Wasser wenig lösliche Nadeln. Beim Erhitzen auf 220 bis 230° zersetzt sich der Methyloxytrimesinsäure-Diäthyläther in komplizierter Weise, indem neben Methyloxytrimesinsäure-Triäthyläther *Metaoxyuvitinsäure*, $C_9H_8O_5$, gebildet wird, welche letztere aus wasserhaltigem Alkohol in Nädelchen, aus Essigsäure in silberglänzenden Blättchen kristallisiert, unter lebhafter Gasentwickelung bei 295 bis 298° schmilzt und in Wasser in der Kälte kaum, in der Hitze sehr schwer, in Alkohol, Äther und Aceton leicht, in Benzol, Ligroin und Chloroform nicht löslich ist. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Der *Methyloxytrimesinsäure-Monoäthyläther*, $C_6H(-OH, -CH_3, -COOC_2H_5, -COOH, -COOH).H_2O$, welcher beim Kochen des Natriummethyloxytrimesinsäureesters mit der in Wasser gelösten äquimolekularen Menge Natriumhydroxyd und Fällen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhalten wird, kristallisiert aus Wasser in langen, flachen, in Alkohol und Äther sehr leicht, in Benzol und Toluol kaum löslichen Nadeln und schmilzt im entwässerten Zustande bei 224°, wobei er sich unter Kohlensäureentwickelung zersetzt. Seine wässerige Lösung wird von Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Die bei der vollständigen Verseifung des Methyloxytrimesinsäureesters entstehende *Methyloxytrimesinsäure*, $C_6H(-OH, -CH_3, -COOH, -COOH, -COOH).2H_2O$, bildet, aus Wasser kristallisiert, kurze, harte, 2 Mol. Kristallwasser enthaltende, in Alkohol leicht, in Wasser und Essigsäure weniger, in Äther und Chloroform nicht lösliche Nadeln. Die entwässerte Säure schmilzt bei etwa 257°, indem sie sich unter Gasentwickelung zersetzt, erstarrt dann plötzlich wieder und schmilzt aufs neue gegen 280°, welche Erscheinung wahrscheinlich von der Bildung der Metaoxyuvitinsäure herrührt. Die wässerige Lösung der Methyloxytrimesinsäure wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Das *saure Natriumsalz*, $C_{10}H_7O_7Na.3H_2O$, ist in Wasser wenig löslich und bildet ein 3 Mol. Kristallwasser enthaltendes kristallinisches Pulver. Das Dinatrium- und Trinatriumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich. Der *Methyläthoxytrimesinsäure-Triäthyläther*, $C_6H(-OC_2H_5, -CH_3, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$, wird beim Kochen des Natriummethyloxytrimesinsäureesters mit Jodäthyl und Alkohol als schwach gelb gefärbtes, nicht erstarrendes Öl erhalten und wird beim kurzen Kochen in wässerig alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge in den *Methyläthoxytrimesinsäure-Monoäthyläther*, $C_6H(-OC_2H_5, -CH_3, -COOC_2H_5, -COOH, -COOH)$, übergeführt, der aus wässeriger Lösung sich in prismatischen, bei 195° schmelzenden Kristallen abscheidet und durch Kochen mit

überschüssiger starker Natronlauge zu der *Methyläthoxytrimesinsäure*, $C_6H(-OC_2H_5, -CH_3, -COOH, -COOH, -COOH)$, verseift wird. Diese wird je nach den Kristallisationsbedingungen in zwei verschiedenen Formen erhalten. Aus verdünnt wässeriger Lösung scheidet sie sich in warzenförmig angeordneten, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden Nädelchen, aus konzentriert wässeriger Lösung aber in Warzen und Krusten ab, die aus anhydrischen, harten Kriställchen bestehen. Die entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 238°, die anhydrische bei 242 bis 243°. Die Versuche zur Oxydation der Methyläthoxytrimesinsäure blieben erfolglos. Bei der Bromierung der Methyloxytrimesinsäure entstehen zwei Verbindungen, eine in Benzol leicht und eine darin schwer lösliche Verbindung. Die in Benzol leicht lösliche, aus Alkohol in weißen, kurzen, bei 82° schmelzenden Nädelchen kristallisierende Verbindung erwies sich als das schon von Claus[1]) beschriebene *Tribrom-m-kresol*, $C_7H_5OBr_3$. Die in Benzol schwer lösliche Verbindung wurde als die *Dibrom-γ-kresotinsäure*, $C_6H(-OH, -CH_3, -Br, -Br, -COOH)$, identifiziert. Sie kristallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in weißen, bei 233 bis 234° schmelzenden Nädelchen und entsteht auch beim Bromieren der γ-Kresotinsäure in Essigsäurelösung. *Wt.*

G. Errera. Untersuchungen über gemischte Methenylverbindungen. II. Einwirkung von Äthoxymethylenmalonsäureester auf Acetondicarbonsäureester[2]). — Die Einwirkung des Äthoxymethylenmalonsäureesters auf den Acetondicarbonsäureester erfolgt in ähnlicher Weise, wie die des Äthoxymethylenacetessigesters. Auch hier gelingt es, ebenso wenig wie dort, das primär entstehende Reaktionsprodukt, den Acetondicarbonsäuremethenylmalonsäureester zu isolieren, an seiner Stelle erhält man unter Alkoholabspaltung und Ringschließung den Resorcintricarbonsäureester (Dioxytrimesinsäureester). Der durch Behandeln einer Lösung von 2,2 g (1 At.) Natrium in absolutem Alkohol (etwa 25 g) mit 19,4 g (1 Mol.) Acetondicarbonsäureester und 20,7 g (1 Mol.) Äthoxymethylenmalonsäureester, Versetzen des Gemisches nach halbstündigem Stehen nochmals mit einer alkoholischen Lösung von 2,2 g Natrium und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure gewonnene *Resorcintricarbonsäure-Triäthyläther (Dioxytrimesinsäure-Triäthyläther)*, $C_6H(-OH, -OH, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$, kristallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden, bei 104 bis 105° schmelzenden, in Benzol und Toluol sehr leicht,

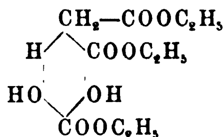
[1]) J. pr. Chem. [2] 39, 59; JB. f. 1889, S. 1401 ff. — [2]) Ber. 32, 2792—2798.

in Alkohol in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslichen Nadeln. Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Durch Kochen mit der äquimolekularen Menge Natronlauge wird er in den *Resorcintricarbonsäure-Diäthyläther*, $C_6H(-OH, -OH, -COOH, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$, H_2O, übergeführt, welcher aus alkoholhaltigem Wasser kristallisiert, weiße, feine, wasserhaltige, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei 100° das Kristallwasser verlierende und bei 150 bis 151° schmelzende Nädelchen bildet. Das *Natriumsalz*, $C_{18}H_{18}O_8Na$, erscheint in langen, faserigen Nadeln. Das durch Lösen des Resorcintricarbonsäure-Diäthyläthers in überschüssigem, kaltem, wässerigem Ammoniak gewonnene *Resorcintricarbonsäure-Diäthylätheramid*, $C_6H(-OH, -OH, -CONH_2, -COOC_2H_5, -COOC_2H_5)$, scheidet sich aus Alkohol, worin es auch in der Hitze schwer löslich ist, in weißen, bei 218 bis 219° schmelzenden Nadeln ab. Beim Kochen mit Natronlauge verwandelt es sich unter Verseifung der beiden Carboxäthylgruppen in das *Resorcintricarbonsäuremonoamid*, $C_6H(-OH, -OH, -CONH_2, -COOH, -COOH)$, welches bei etwa 245° unter Zersetzung schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Essigsäure, fast unlöslich ist. Seine Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz*, $C_9H_5O_7NBa \cdot 3H_2O$, kristallisiert aus siedendem Wasser, worin es wenig löslich ist, in kleinen, farblosen, 3 Mol. Kristallwasser enthaltenden Nädelchen. Wird der Resorcintricarbonsäureester mit überschüssiger Natronlauge verseift, und das Verseifungsprodukt mit kalter Salzsäure zersetzt, so erhält man eine in seidenartigen Nadeln kristallisierende Verbindung, welche ohne Zweifel ein saures Natriumsalz darstellt, aber wenig beständig ist, da sie sich schon beim Kristallisieren aus Wasser in das neutrale, leicht lösliche Natriumsalz und in die freie Säure umwandelt. Verseift man aber den Resorcintricarbonsäureester mit überschüssiger Natronlauge und zersetzt das Produkt in der Siedehitze mit Salzsäure, so erhält man nicht die dem Ester entsprechende Säure, sondern eine andere, die *α-Resodicarbonsäure*, $C_6H_2(-OH, -OH, -COOH, -COOH)$, welche sich von ihr durch den Mindergehalt eines Kohlendioxydmoleküls unterscheidet. Dieselbe ist in Wasser in der Kälte kaum, in der Wärme sehr schwer löslich, kristallisiert daraus in silberfarbigen Blättchen, schmilzt bei 304 bis 305° und ist in Alkohol leichter löslich. Sie wurde mit der von Senhofer und Brunner[1]) dargestellten α-Resorcindicarbonsäure identisch

[1]) Ber. **13**, 930 (Ref.); JB. f. 1880, S. 835.

gefunden. Bei der Esterifizierung mit 3 proz. Salzsäurelösung wird die α-Resodicarbonsäure in ein Gemisch des Mono- und Diäthyläthers übergeführt. Der aus dem in Sodalösung löslichen Teil des Esterifizierungsproduktes abgeschiedene *α-Resodicarbonsäure-Monoäthyläther*, $C_6H_2(-OH, -OH, -COOH, -COOC_2H_5)$, kristallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in glänzenden, flachen, bei 202 bis 203° schmelzenden Nadeln. Der aus dem in Sodalösung unlöslichen Teil des Esterifizierungsproduktes gewonnene *α-Resodicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_6H_2(-OH, -OH, -COOC_2H_5-COOC_2H)_5$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in langen, flachen, bei 137° schmelzenden Nadeln aus. *Wt.*

David Smiles Jerdan. Die Kondensation des Acetondicarbonsäure-Äthyläthers und die Konstitution des Orcintricarbonsäure-Triäthyläthers [1]. — Bei der Einwirkung von Natrium auf den Acetondicarbonsäure-Äthyläther entstehen zwei Produkte, der *Orcintricarbonsäure-Triäthyläther* [2] und das *Lacton*, $C_{12}H_{10}O_7$ [3]. Verfasser fand, daß beide Verbindungen auch beim Behandeln des Acetondicarbonsäure-Äthyläthers mit Natriumäthylat entstehen. Kleine Mengen einer Anzahl von Metallen, wie Zink, Magnesium, Eisen oder ihrer Oxyde bewirken ebenfalls die Kondensation größerer Mengen des Acetondicarbonsäure-Äthyläthers. Läßt man die Kondensation sich in Gegenwart von Chloressigäther und von Magnesium in größerer Menge vollziehen, so erhält man den *Orcintricarbonsäure-Diäthyläther*, $C_{14}H_{16}O_8$, welcher ein weißes, körniges, bei 141° schmelzendes Pulver darstellt, in Alkohol, Äther, Essigsäure, Benzol und Chloroform leicht, in Wasser und Petroläther weniger leicht, in konzentrierter Salzsäure nicht löslich ist, saure Reaktion besitzt, aus den Alkalicarbonaten Kohlensäure austreibt und aus seinen Lösungen in Alkalien durch Säuren ausgefällt wird. In alkoholischer Lösung gibt er mit Eisenchlorid eine bläulichviolette Färbung. Aus der Bildung dieses Orcintricarbonsäure-Diäthyläthers und zweier Orcintricarbonsäuren, welche beide die Gruppe CH_2COOH enthalten, bei der Verseifung des Orcintricarbonsäure-Triäthyläthers, schließt Verfasser, daß diesem die unsymmetrische Formel



[1] Chem. Soc. J. 75, 808—825. — [2] Cornelius und von Pechmann, Ber. 19, 1446; JB. f. 1886, S. 1277 ff. — [3] Jerdan, Chem. Soc. J. 71, 1106; JB. f. 1897, S. 1938 f.

zukommt. Während der bei der Einwirkung von Magnesium und Chloressigester auf Acetondicarbonsäureester sich bildende, oben schon erwähnte Orcintricarbonsäure-Diäthyläther sich als der *α-4-Orcintricarbonsäure-Diäthyläther* erwies, zeigte es sich, daß das bei der Verseifung des Orcintricarbonsäure-Triäthyläthers mit Kalilauge erhaltene erste Produkt der *2,4-Orcindicarbonsäure-Diäthyläther* ist. Dieser wird am besten durch zwei bis drei Minuten langes Kochen des Orcintricarbonsäure-Triäthyläthers mit dem dreifachen Gewicht Ätzkali in alkoholischer Lösung, Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure gewonnen. Er kristallisiert aus Essigsäure in Tafeln, aus Alkohol in Rhomboëdern, schmilzt bei 186 bis 187° und ist identisch mit dem schon von v. Pechmann und Wolman[1]) beschriebenen Ester. Beim Kochen mit dem zehnfachen Gewicht 3 Proz. Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol geht er fast quantitativ wieder in den bei 97° schmelzende Nadeln bildenden Orcintricarbonsäure-Triäthyläther über. Der α-4-Orcintricarbonsäure-Diäthyläther dagegen geht erst beim langandauernden Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol oder beim Behandeln seines Silbersalzes mit Jodäthyl wieder in den Orcintricarbonsäure-Triäthyläther über. Der beim Verseifen des α-4-Orcintricarbonsäure-Diäthyläthers mit alkoholischem Kali entstehende *4-Orcintricarbonsäure-Monoäthyläther*, $C_{12}H_{12}O_8 . C_2H_4O_2$, kristallisiert aus Essigsäure in großen, dünnen, 1 Mol. Kristallessigsäure enthaltenden Tafeln, schmilzt unter Gasentwickelung bei 198°, löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Chloroform, fast nicht in Benzol und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tief purpurrote Färbung. Beim Kochen mit 3 Proz. chlorwasserstoffhaltigem Alkohol verwandelt er sich wieder in den bei 141° schmelzenden α-4-Orcintricarbonsäure-Diäthyläther. Kocht man aber den α-4-Orcintricarbonsäure-Diäthyläther kurze Zeit mit verdünnter, wässeriger Kalilauge, so erhält man als Hauptprodukt den *p-Orcindicarbonsäure-4-Monoäthyläther*, $C_{11}H_{12}O_6$, welcher aus Wasser mit 1 Mol. Kristallwasser kristallisiert, bei 190° schmilzt, in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton löslich, in Chloroform, Benzol und Petroläther unlöslich ist und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung gibt. Beim zweistündigen Kochen mit 3 Proz. Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol geht er in den *p-Orcindicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_{13}H_{16}O_6$, über, welcher sich aus wässeriger Lösung in langen, dünnen, bei 108° schmelzenden, in Alkohol leicht, in

[1]) Ber. 31, 2014; JB. f. 1898, S. 1901.

siedendem Wasser schwer, in kaltem Wasser fast nicht löslichen Nadeln abscheidet und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braune Färbung gibt. Die zugehörige *p-Orcindicarbonsäure* selbst zu isolieren gelang nicht. Die *o-Orcindicarbonsäure*, $C_9H_8O_6$, dagegen entsteht beim kurzen Schmelzen des Orcintricarbonsäure-Triäthyläthers mit Ätzkali bei 120° und kristallisiert aus Wasser in flachen, 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, unter Gasentwickelung bei 198° schmelzenden, in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser, Essigsäure und Alkohol leicht löslichen Nadeln. In alkoholischer Lösung gibt sie mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, welche auf Zusatz von Wasser eine Purpurfärbung annimmt. Durch einstündiges Kochen mit 3 Proz. chlorwasserstoffhaltigem Alkohol wird sie in den *o-Orcindicarbonsäure-α-Monoäthyläther*, $C_{11}H_{12}O_6$, übergeführt, welcher bei 130° schmilzt, in Alkohol und Chloroform leicht, in Benzol schwer, in Petroläther und kaltem Wasser nicht löslich ist und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung gibt. Der durch Erhitzen des Silbersalzes der o-Orcindicarbonsäure mit Jodäthyl im Überschuß im geschlossenen Rohre auf 100° gewonnene *o-Orcindicarbonsäure-Diäthyläther*, $C_{13}H_{16}O_6$, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, bei 46 bis 47° schmelzenden, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln und gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwache, purpurrote Färbung. Beim Verseifen mit verdünnter Natronlauge (1:10) gibt er den *o-Orcindicarbonsäure-2-Monoäthyläther*, $C_{11}H_{12}O_6$, welcher aus Essigsäure unter Zusatz von Wasser in langen, prismatischen, bei 144 bis 146° schmelzenden, in Alkohol und Essigsäure leicht, in Wasser nicht löslichen Nadeln kristallisiert und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schwach grüne Färbung gibt, die auf Zusatz von Wasser in ein schwaches Purpurrot übergeht. Die zwischen der o- und p-Orcindicarbonsäure und ihren Derivaten bestehenden Beziehungen ähneln denen, welche zwischen der ähnlich konstituierten, bei 175° schmelzenden Homophtalsäure und der bei 237 bis 238° schmelzenden Homoterephtalsäure existieren. Die o-Orcindicarbonsäure ist vorderhand als eine *3,5-Dihydroxyhomophtalsäure*, die p-Orcindicarbonsäure als eine *3,5-Dihydroxyhomoterephtalsäure* anzusehen. Die Konstitutionsformeln derselben und der von ihnen sich ableitenden Verbindungen siehe in der Originalabhandlung. *Wt.*

Aldehyde.

Société Chimique des Usines du Rhone anct. Gilliard, P. Monnet und Cartier in Lyon. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Aldehyden durch direkte Oxydation der entsprechenden methylierten, aromatischen Verbindungen. [D. R.-P. Nr. 101 221] [1]). — Die Methylseitenkette aromatischer Verbindungen kann mit Mangansuperoxyd in saurer Lösung leicht ohne wesentliche Nebenbildung von Carbonsäure zur Aldehydgruppe oxydiert werden, wenn immer ein großer Überschuß des zu oxydierenden Produktes vorhanden ist. Am geeignetsten erwiesen sich regeneriertes Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. Dargestellt wurden bisher auf diese Weise *Benzaldehyd*, die drei *Toluylaldehyde*, der *o-Nitrobenzaldehyd* und der *o-Chlorbenzaldehyd*. *Sd.*

M. Konowaloff. Die Darstellung von Aldehyden der aromatischen Reihe und die künstliche Herstellung von Indigofarbstoffen. 2. Mitteilung [2]). — Verfasser stellt nach einer von ihm in einer früheren Abhandlung [3]) beschriebenen Methode Aldehyde aus m- und p-Xylol, Mesitylen und tertiärem Butyltoluol dar. Der *Mesitylenaldehyd*, der von Etard [4]) und Bamberger [5]) nur kurz beschrieben wird, ist eine Flüssigkeit vom Siedep. 220 bis 222°. Er kristallisiert beim Abkühlen und schmilzt dann bei + 9°. Beim Nitrieren der Aldehyde im Kern nach einem vom Verfasser ausgearbeiteten Verfahren tritt die Nitrogruppe stets in Orthostellung zur Aldehydgruppe, falls die Metastellung durch ein organisches Radikal besetzt ist. Auf diese Art erhielt Verfasser o-Nitro-m-toluylaldehyd, o-Nitromesitylenaldehyd (Schmelzp. 102 bis 103°) und o-Nitro-m-tertiärbutylbenzaldehyd. Mit Aceton und Ätzalkali geben diese Aldehyde die Homologen des Indigo: Dimethylindigo, Tetramethylindigo und Dimethylditertiärbutylindigo. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist größer als die des natürlichen Indigo. Die Chloroformlösung ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden tief rot gefärbt. Wolle und Baumwolle werden gut gefärbt. *Lj.*

Joh. Rud. Geigy u. Co. in Basel. Verfahren zur Darstellung aromatischer Paraamidoaldehyde und ihrer Derivate. [D. R.-P. Nr. 103578] [6]). — Durch gleichzeitige Einwirkung von Formaldehyd und einem aromatischen Hydroxylaminderivat oder

---

[1]) Patentbl. 20, 77. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 54—57. — [3]) Daselbst 30, 960; JB. f. 1898, S. 1271. — [4]) Bull. soc. chim. [2] 42, 287. — [5]) J. pr. Chem. [2] 58, 359; JB. f. 1898, S. 1927. — [6]) Patentbl. 20, 519.

der Sulfosäure eines solchen auf ein aromatisches Amin oder dessen Sulfosäure mit unbehinderter Parastellung bildet sich direkt der dem Amin oder dessen Sulfosäure entsprechende Aldehyd in Verbindung mit einem dem Hydroxylamin entsprechenden Amin (bezw. einer Amidosulfosäure). So entsteht aus Dimethylanilin, Formaldehyd und m-Sulfo-p-tolylhydroxylamin die *Anhydroverbindung des Dimethyl-p-amidobenzaldehyds mit p-Toluidinsulfosäure*, $(CH_3)_2N.C_6H_5 + CH_2O + (OH)H.N.C_6H_5.(SO_3H)(CH_3) = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.N(OH)C_6H_3(CH_3)(SO_3H) + H_2O = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH = N.C_6H_3(CH_3).(SO_3H) + 2H_2O$. Durch Erhitzen dieser Anhydroverbindungen mit verdünnten Alkalien oder Säuren werden dieselben in den betreffenden Amidoaldehyd bezw. dessen Sulfosäure und in ein Amin oder eine Amidosulfosäure gespalten. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 105103][1]) läßt man die aromatischen Hydroxylaminverbindungen im Entstehungszustande auf das Amin und Formaldehyd einwirken. Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter demselben Titel [D. R.-P. Nr. 105105][2]) bringt man den Formaldehyd nicht gleichzeitig mit der Hydroxylaminverbindung auf die Amine in Einwirkung, sondern zunächst mit dem betreffenden Amin im molekularen Verhältnis bei Gegenwart einer Säure in Verbindung und dann erst das entstandene Amidobenzylalkoholderivat mit der entweder fertig gebildeten oder nascierenden, aromatischen Hydroxylaminverbindung. Nach einem weiteren Patent derselben Firma, „Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden" [D. R.-P. Nr. 105798][3]), gelangt man durch Ersatz des Amins durch ein ein- oder mehratomiges, unsubstituiertes oder substituiertes Phenol der Benzol- und Naphtalinreihe zu Oxyaldehyden. Die bei Anwendung der Sulfosäuren aromatischer Hydroxylaminverbindungen entstehenden Benzylidenverbindungen der Aldehyde mit Amidosulfonsäuren werden durch Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zersetzt und die abgespaltenen Aldehyde durch ihre Bleisalze isoliert, oder man führt die Benzylidenverbindungen durch Zusatz von Anilin oder Toluidin in ihre Anilid- oder Toluidverbindung über und zerlegt dieselben durch Erhitzen mit Alkalien oder Natriumbisulfit. Dargestellt wurden auf diese Weise beispielsweise *p-Oxybenzaldehyd*, *Resorcylaldehyd* (Schmelzp. 134°), *Vanillin*, *α-Naphtolaldehyd* (Schmelzp. 150 bis 151°), *(a) m-Aldehydosalicylsäure* (Schmelzp. 245°). *Sd.*

---

[1]) Patentbl. 20, 849. — [2]) Daselbst, S. 850. — [3]) Daselbst, S. 940.

Roland Scholl. Konstitution und synthetische Verwendung des Knallquecksilbers. I. Mitteilung. Die direkte Aldoximierung des Benzols[1]. — Während man ursprünglich die Knallsäure als Dioximidoäthylen, C(NOH):C(NOH), ansah, betrachtet man sie jetzt als Carbyloxim, C:N.OH. Als Verfasser nun auf Benzolkohlenwasserstoffe und Phenoläther Knallquecksilber und $AlCl_3$ einwirken ließ, erhielt er aromatische Aldoxime, C_6H_6 + C:N.OH ⟶ C_6H_5.CH:N.OH. Verfasser machte bei dieser Reaktion die Beobachtung, daß ein altes käufliches, d. h. wasserhaltiges $AlCl_3$ die besten Ausbeuten lieferte, während, wenn die Reaktion ohne Wasser durchgeführt wurde, die Menge des Aldoxims zurücktrat und an seiner Stelle man Benzonitril erhielt. Das entstehende Benzaldoxim ist das β- oder Synbenzaldoxim vom Schmelzp. 128 bis 130°. Daneben entstehen wechselnde Mengen Benzonitril, Benzaldehyd und Benzamid. Benzaldehyd tritt als Spaltungsprodukt des Benzaldoxims auf. Benzonitril scheint vermutlich durch Zwischenbildung von Chlorcyan sich zu bilden. Bei der Reaktion ist die Reihenfolge der Reagenzien wichtig. Die Aldoximsynthese gelingt nur dann, wenn man in dem Benzolkohlenwasserstoff oder Phenoläther das Knallquecksilber suspendiert und dann die Mischung mit einem Gemisch von sublimiertem und kristallwasserhaltigem Aluminiumchlorid, ($AlCl_3$ + 6 H_2O), sowie bei 130° getrocknetem Aluminiumhydrat behandelt. Suspendiert man erst das Aluminiumpräparat und trägt dann Knallquecksilber ein, dann erhält man vortreffliche Ausbeuten an Nitrilen. Das zur Verwendung kommende Knallquecksilber war nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn bereitet und durch Lösen in konzentrierter Cyankaliumlösung und Wiederausfällen mit Salpetersäure gereinigt. In den Fällen, wo Benzolkohlenwasserstoffe nicht selbst als Verdünnungsmittel Anwendung finden können, empfiehlt es sich, Nitrobenzol zu benutzen. Das Aluminiumpräparat bereitet man, indem man 15 g vorher drei Stunden auf 130° erhitztes Aluminiumhydroxyd mit 15 g kristallisiertem, käuflichem Chlorid, ($AlCl_3$ + 6 H_2O), und 120 g frisch bereitetem, sublimiertem Chlorid in einem Mörser unter Luftabschluß innig verreibt. Die Reaktionstemperatur bringt man auf 45° und sorgt eventuell bei Temperaturerhöhung durch Einstellen in Wasser für Abkühlung, indem man die Temperatur nicht unter 42° sinken läßt. Von allergrößter Wichtigkeit für die Reaktion ist kräftiges Umschütteln. Das *Benzaldoxim* läßt sich der Benzollösung durch zweimaliges Aus-

[1]) Ber. 32, 3492—3497.

schütteln mit 25proz. KOH entziehen. Benzaldehyd isoliert man mittels Bisulfit, das Benzonitril wird schließlich vom Benzamid durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Die Untersuchungen sind auch auf unbeständige Phenole ausgedehnt worden, so gab z. B. Resorcin das *Resorcylaldoxim*. Über diese Versuche soll später berichtet werden. *Tr.*

Charles Alexander Kohn und William Trantom. Die Reaktion zwischen Natriumhydroxyd und Benzaldehyd [1]). — Während bekanntlich durch Einwirkung von Natronlauge auf Benzaldehyd Benzylalkohol neben benzoësaurem Natrium gebildet wird, entsteht bei Abwesenheit von Wasser oder bei Anwesenheit von überschüssigem Benzaldehyd neben obigen Produkten noch Benzylbenzoat. Durch die Bildung einer intermediären Orthoverbindung erklären Verfasser die Bildung des Esters, $2\,C_6H_5COH + NaOH = C_6H_5 . C(OH)(ONa)O . CH_2C_6H_5$. Dieses Zwischenprodukt zerfällt bei Anwesenheit von Wasser in benzoësaures Salz und Benzylalkohol, $C_6H_5 . C(OH)(ONa)(OCH_2C_6H_5) + H_2O = C_6H_5COONa + C_6H_5 . CH_2OH + H_2O$. Bei Abwesenheit von Wasser können folgende Zersetzungsvorgänge erfolgen. $C_6H_5C(ONa)(OH)OCH_2C_6H_5 = C_6H_5COONa + C_6H_5CH_2OH$ oder $C_6H_5(OH)(ONa) . OCH_2 . C_6H_5 = C_6H_5COOCH_2C_6H_5 + NaOH$. Die erstere Zersetzung wird durch Alkaliüberschuß, die letzten durch Aldehydüberschuß begünstigt. *Tr.*

Milan Josef Stritar. Über ein Kondensationsprodukt aus Isobutyraldehyd und Benzaldehyd [2]). — Von Fossek [3]) und Reik [4]) ist durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von 2 Mol. Isobutyraldehyd und 1 Mol. Benzaldehyd ein Glycol von der Formel $C_6H_5CH(OH) . C(CH_3)_2 . CH_2OH$, dargestellt worden. Als Verfasser, um zu dem zugehörigen Aldol zu gelangen, ein Gemisch der beiden Aldehyde mit dem gleichen Volumen einer *vollkommen gesättigten* Pottaschelösung schüttelten und längere Zeit dann das Ganze stehen ließen, entstand eine *Verbindung* $C_{15}H_{22}O_3$. Dieselbe kann aus Eisessig durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in feinen Nädelchen vom Schmelzp. 94° erhalten werden. Dasselbe Produkt entsteht auch, wenn man festes Ätzkali auf das Gemenge beider Aldehyde reagieren läßt. Beim Kochen mit Wasser ist es ziemlich beständig, während beim Kochen mit 10proz. Schwefelsäure eine Spaltung in die beiden Aldehyde eintritt. Die Bildung

---

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1155—1162. — [2]) Wien. Akad. Ber. **108**, IIb, 312—328; Monatsh. Chem. 20, 617—633. — [3]) Monatsh. Chem. **11**, 383; JB. f. 1890, S. 1143. — [4]) Monatsh. Chem. **18**, 598; JB. f. 1897, S. 2113.

der Verbindung erklärt sich so, daß erst Isobutyraldehyd und Benzaldehyd ein normales Aldol geben, an welches ein zweites Molekül Isobutyraldehyd sich anlagert, so daß ein Körper von der Formel $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CH(OH).C(CH_3)_2.CHO$ entsteht. Mit Hydroxylamin konnte aus dieser Verbindung ein Oxim nicht erhalten werden; mit Phenylhydrazin hingegen resultierte ein *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{20}N_2O$, als weißes Kristallpulver vom Schmelzp. 117°. Höchst wahrscheinlich liegt hier das Hydrazon des dem Fossek-Reikschen Glycol entsprechenden Aldols vor. Reduktionsversuche der Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ mit amalgamiertem Aluminiumblech in 50proz. Weingeist, bezw. mit Natriumamalgam in Eisessig ließen die Substanz entweder unverändert oder spalteten sie. Als die Verbindung $C_{15}H_{22}O_3$ in Pyridinlösung mit $KMnO_4$ oxydiert wurde, entstand neben Benzoësäure und Isobuttersäure die von Fittig und Jayne beschriebene *Phenyloxypivalinsäure*, $C_{11}H_{14}O_3$, vom Schmelzp. 133°. Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_3Ag$, Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 6H_2O$. *Tr.*

S. Minovici. Über eine Kondensation der Cyanhydrine des Benz- und Anisaldehyds[1]). — Verfasser, der Cyanhydrine aromatischer Aldehyde mit Phenolen in ätherischer Lösung mittels HCl-Gas zu kondensieren versuchte, erhielt Reaktionsprodukte, doch zeigte sich, daß die angewandten Phenole an dieser Reaktion keinen Anteil nahmen. Als nun eine ätherische Lösung von Benzaldehydcyanhydrin mit HCl-Gas behandelt wurde, entstand ein Produkt, das, in wenig heißem Alkohol gelöst und dann in Wasser gegossen, als ziegelrote Masse abgeschieden wird, die man aus Alkohol in goldglänzenden Kristallen erhält, vom Schmelzp. 200 bis 203°. Der gebildete Körper $C_{16}H_{12}N_2O = C_6H_5CH(CN).C(OH)(CN)C_6H_5$ ist aus 2 Mol. Cyanhydrin unter Austritt von 1 Mol. H_2O entstanden und als *Diphenyldicyanäthanol* zu bezeichnen. Derselbe gibt in Eisessig mit Brom eine *Bromverbindung*, $C_{16}H_{11}BrN_2O$. Kleine, weiße Federn. Schmelzp. 200°. Durch Lösen des Diphenyldicyanäthanols in rauchender Salpetersäure entstand eine amorphe, bei 232° schmelzende *Nitroverbindung*, $C_{16}H_{11}O_3N_3$. Als Aniscyanhydrin analog kondensiert werden sollte, entstand eine *Verbindung*, $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3O.C_6H_4.CH(CN).CO.C_6H_4.OCH_3$. Weiße, glänzende Blättchen. Schmelzp. 145°. In Eisessig mit Brom entsteht das *Bromderivat*, $C_{17}H_{14}BrO_3N$, kleine, rote Nadeln. Schmelzp. 155° unter Zersetzung. Das Bromderivat ist ziemlich unbeständig, mit Wasser oder Alkohol in Berührung liefert es einen

[1]) Ber. 32, 2206—2209.

anderen bromhaltigen Körper in zarten, weißen Nadeln vom Schmelzp. 115°. Mit Salpetersäure entsteht aus $C_{17}H_{15}O_3N$ ein *Nitroderivat*, $C_{17}H_{18}O_7N_3$. Kleine Warzen, Schmelzp. 200°. Für obige Kondensationen ist eine ganz bestimmte Temperatur nötig. *Tr.*

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Abscheidung von reinem p-Chlorbenzaldehyd aus Gemischen von o- und p-Chlorbenzaldehyd unter gleichzeitiger Gewinnung von m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd oder m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 102745][1]. — Das Gemisch von *o-* und *p-Chlorbenzaldehyd* wird mit einer der o-Verbindung entsprechenden Menge Salpeterschwefelsäure nitriert und dann entweder mit Wasserdampf destilliert, wobei reiner p-Chloraldehyd übergeht, während der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd zurückbleibt oder nach dem Abscheiden mit Eiswasser mit Natriumsulfitlösung verkocht, wobei der m-Nitro-o-chlorbenzaldehyd in die in Alkalien und in Säuren leicht lösliche m-Nitrobenzaldehyd-o-sulfosäure umgewandelt wird, der p-Chlorbenzaldehyd hingegen unverändert bleibt und leicht durch Filtration, Extraktion oder Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden kann. *Sd.*

Kalle und Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Herstellung eines für die Oxydation zu o-Nitrobenzaldehyd genügend reinen o-Nitrobenzylalkohols aus gechlortem o-Nitrotoluol. [D. R.-P. Nr. 104360][2]. — Statt des reinen o-Nitrobenzylchlorids des Patentes Nr. 48722[3] wird direkt das ölartige Chlorierungsprodukt des o-Nitrotoluols entweder in o-Nitrobenzylester oder in o-Nitrobenzylalkohol übergeführt. Durch Kristallisation oder Destillation kann dann der Ester oder der o-Nitrobenzylalkohol von dem o-Nitrotoluol und den Nebenprodukten getrennt werden. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von o- und p-Amidobenzaldehyd. [D. R.-P. Nr. 100968][4]. — Durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren auf o- und p-Amidobenzylidenaniline und deren Sulfosäuren werden die Polymerisationsprodukte der Amidobenzaldehyde erhalten[5]. Beim Kochen dieser Verbindungen mit Wasser entstehen die einfachen, nicht polymerisierten *Amidobenzaldehyde* neben den zugehörigen Anilinbasen oder Sulfosäuren, wenn man gleichzeitig für geeignete Mittel, die erhaltenen Spaltungsprodukte voneinander getrennt zu halten, Sorge trägt. Je nach den

[1]) Patentbl. 20, 350. — [2]) Daselbst, S. 675. — [3]) Daselbst, 10, 638. — [4]) Daselbst 20, 60. — [5]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1915.

physikalischen Eigenschaften der Spaltungsprodukte einer Amidobenzylidenverbindung wird der entstehende Amidobenzaldehyd entweder sofort mit Wasserdampf abdestilliert oder durch Zusatz von Bisulfit chemisch gebunden. *Sd.*

V. Hanzlik und Al. Bianchi. Über einige Derivate des p-Toluylaldehyds [1]. — Verfasser beschreiben eine Reihe von Derivaten des genannten Aldehyds. Das spezifische Gewicht des Aldehyds bei 12° = 1,072, sein Brechungsindex für Natriumlicht bei 14° = 1,5484. Die *Natriumbisulfitverbindung*, $C_8H_9O_4SNa$, bildet weiße, glänzende Schuppen. *p-Toluylidenphenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N_2HC_6H_5$. Kleine, hellgelbe Kriställchen. Schmelzp. 108°. *p-Toluyliden-p-sulfophenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_4.CH:N_2H.C_6H_4SO_3H$. Schwach gelblich gefärbte Prismen, Schmelzp. 270° bis 271°. *Di-p-toluylidenhydrazon (p-Tolalazin)*, $C_{16}H_{16}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N.N:CH.C_6H_4.CH_3$, entsteht, wenn man den Aldehyd mit Hydrazin in wässeriger Lösung kondensiert. Citronengelbe, rhombische Pyramiden (aus Alkohol), Schmelzp. 154 bis 155°. *p-Toluyliden-o-nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N_2H.C_6H_4.NO_2$. Rote Nadeln. Schmelzp. 181°. *p-Toluyliden-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$. Derbe, dunkelrote Nadeln, Schmelzp. 196°. *p-Toluyliden-o-nitro-p-sulfophenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3SO_5 = CH_3.C_6H_4.CH:N_2H.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. Orangefarbener, wasserlöslicher Farbstoff, Schmelzp. 195°. *p-Toluyliden-m-nitranilin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.NO_2$. Gelbe Kristallkonglomerate. Schmelzp. 79°. *p-Toluyliden-p-nitranilin*, $C_{14}H_{12}N_2O_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 135°. *p-Toluyliden-m-nitro-m-xylidin*, $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3C_6H_4.CH:N.C_6H_2(CH_3)_2NO_2$. Gelbe, monokline Kristallschuppen, Schmelzp. 145°. *p-Toluyliden-m-nitro-p-xylidin*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$. Hellgelbe Prismen. Schmelzp. 110°. *p-Methylmalachitgrünleukobase*, $C_{24}H_{28}N_2 = CH_3.C_6H_4.CH:[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, aus dem Aldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink dargestellt, winzige Kristallnadeln, Schmelzp. 93 bis 94°. Die Oxydation der Leukobase zum Farbstoff, der dem gewöhnlichen Malachitgrün ähnlich ist, gelingt leicht mit Chloranil in alkoholischer Lösung. *p-Nitro-p-toluylaldehyd*, $C_8H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2)CHO$, entsteht, wenn man den Toluylaldehyd bei 0° in ein Nitrierungsgemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure einfließen läßt. Centimeterlange Nadeln (aus Äther). Schmelzp. 43 bis 44°. Das *Hydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_2$, bildet orangefarbene, kleine Kristallschuppen. Schmelzp. 112°. *Di-m-nitro-p-toluylidenhydrazon*,

[1] Ber. 32, 1285—1289.

$C_{16}H_{14}N_4O_4$. Lichtgelbes, kristallinisches Pulver. Schmelzp. 184 bis 185°. *m-Nitro-p-toluyliden-p-nitrophenylhydrazon*, $C_{14}H_{12}N_4O_4 = CH_3(NO_2).C_6H_3.CH:N_2H.C_6H_4.NO_2$. Braunrotes, kristallinisches Pulver, Schmelzp. 223 bis 224°. *m-Nitro-p-toluyliden-o-nitro-p-sulfophenylhydrazin*, $C_{14}H_{12}N_4SO_7$. Kristallinische Schuppen. Schmelzp. 200 bis 202°, färben Wolle im sauren Bade orange. *m-Nitro-p-tuluyliden-m-nitranilin*, $C_{14}H_{12}N_3O_4 = CH_3(NO_2)C_6H_3.CH:N.C_6H_4NO_2$. Lichtgelbe Kristallnadeln. Schmelzp. 156°. *Tr.*

V. Hanzlik und Al. Bianchi. Über einige Derivate des p-Toluylaldehyds[1]). — Verfasser beschreiben von dem genannten Aldehyd folgende Derivate. *p-Toluylidenaceton*, $C_{11}H_{12}O = CH_3.C_6H_4.CH:CH.COCH_3$, entsteht aus dem genannten Aldehyd, Aceton und 10proz. NaOH. Quadratische Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp. 34 bis 35°, Siedep. 155 bis 156° bei 16 mm. *p-Toluylidenacetondibromid*, $C_{11}H_{12}OBr_2$, durch Anlagerung von Brom in CS_2-Lösung entstehend. Weiße Kristallschuppen (aus Ligroin), Schmelzp. 84 bis 85°. *p-Toluylidenacetonphenylhydrazon*, $C_{17}H_{18}N_2$. Gelbe Blättchen, Schmelzp. 138°. *p-Toluylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O$, erhält man aus dem Aldehyd, Acetophenon und NaOH. Lange, hellgelbe Nadeln (aus Ligroin), Schmelzp. 96,5°. *p-Toluylidenacetophenondibromid*, $C_{16}H_{14}OBr_2$. Derbe, weiße Nadeln, Schmelzp. 159°. *p-Toluylidenacetophenonoxim*, $C_{16}H_{15}NO$. Dünne Nädelchen, Schmelzp. 91°. *p-Toluylidenacetophenonphenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2$. Lange, feine, gelbe Nadeln, Schmelzp. 129 bis 130°. *m-Nitro-p-toluylidenaceton*, $C_{11}H_{11}NO_3 = CH_3(NO_2).C_6H_3.CH:CH.COCH_3$, entsteht bei längerem Stehenlassen von m-Nitro-p-toluylaldehyd, Aceton und 10proz. NaOH. Gelbe Nadeln (aus Äther), Schmelzp. 91°. *m-Nitro-p-toluylidenacetondibromid*, $C_{11}H_{11}.NO_3Br_2$. Derbe Kristalle, Schmelzp. 112 bis 113°. *Hydrazon*, $C_{17}H_{17}N_3O_2$. Rote Nadeln, Schmelzp. 146 bis 147°. *m-Nitro-p-toluylidenacetophenon*, $C_{16}H_{13}NO_3 = CH_3(NO_2)C_6H_3.CH:CH.COCH_3$. Gelbe Blättchen, Schmelzp. 142 bis 143°. *Dibromid*, $C_{16}H_{13}NO_3Br_2$. Derbe Kristalle, Schmelzp. 171 bis 172°. *Oxim*, $C_{16}H_{14}N_2O_3$. Kleine Kristalle, Schmelzp. 71 bis 72°. *Hydrazon*, $C_{22}H_{18}N_3O_2$. Derbe, ziegelrote Blättchen, Schmelzp. 119°. Wird m-Nitro-p-toluylaldehyd der Perkinschen Synthese unterworfen, so entsteht die *m-Nitro-p-methylzimtsäure*, $C_{10}H_9NO_4 = CH_3(NO_2)C_6H_3.CH:CH.COOH$. Lange, lanzettförmige Nadeln, Schmelzp. 170 bis 171°. Ihr *Methylester*, $C_{11}H_{11}NO_4$, bildet weiße Nadeln, Schmelzp, 108 bis 109°, ihr *Äthylester*, $C_{12}H_{13}NO_4$, monokline Blättchen vom Schmelzp.

[1]) Ber. 32, 2282—2287.

96 bis 97°. m-Nitro-p-toluylaldehyd und Acetanhydrid liefern *m-Nitro-p-toluylidendiacetat*, $C_{12}H_{13}NO_6 = CH_3(NO_2)C_6H_3.CH(OCOCH_3)_2$. Monokline Tafeln (Schmelzp. 98 bis 98,5°). Mit Natriumacetat auf 170° erhitzt, liefert das Diacetat die obige Zimtsäure. Versuche, welche die Nitrierung von p-Methylzimtsäure bezweckten, führten zu *4-Methyl-3,1-dinitrostyrol*, $C_9H_8N_2O_4 = CH_3(NO_2)C_6H_3CH:CH.NO_2$. Gelbe, kurze Nädeln, Schmelzp. 117 bis 118°. *Tr.*

Alb. Baur-Thurgau und A. Bischler. Über Aldehydmoschus[1]). — Nach der Methode von Bouveault liefert Butylxylylglyoxylsäure in guter Ausbeute den entsprechenden *Aldehyd*, $C_{13}H_{18}O = (C_4H_9)(CH_3)_2C_6H_2.COH$. Man erhitzt Butylxylylglyoxylsäure mit p-Toluidin einige Stunden auf 160 bis 170°, gibt die Schmelze in 8 Tle. 50proz. Schwefelsäure und kocht zwei Stunden am Rückflußkühler. Der mit Wasserdampf abgetriebene Aldehyd ist sofort rein. Aus Äther bildet er große Tafeln vom Schmelzp. 60°. Kann auch durch Erhitzen von Butylxylylglyoxylsäure auf 220 bis 280° erhalten werden. Das *Oxim*, $C_{13}H_{19}NO$, besteht aus weißen Blättchen, Schmelzp. 97 bis 98°. Trägt man bei 0° den Aldehyd in 10 Tle. Salpetersäure (95 Proz.) ein, so erhält man ein *Mononitroderivat*, $C_{13}H_{17}NO_3$. Schwach gelbliche, geruchlose Blättchen, Schmelzp. 66°. Bei Anwendung von 100proz. Salpetersäure entsteht ein *Dinitroprodukt*, $C_{13}H_{16}N_2O_5$, der sogenannte *Aldehydmoschus*. Tafelförmige, schwach gelbe Kristalle, Schmelzp. 112°. Der Aldehydmoschus bildet zwei *Oxime*, $C_{13}H_{17}N_3O_5$ (kleinkristallinisches Pulver, Schmelzp. 138 bis 139°). Das zweite ist in Alkohol schwerer löslich, bildet sehr lichtempfindliche, blättchenförmige Kristalle vom Schmelzp. 171°. Mit Nitromethan bei Gegenwart von Natriummethylat gibt Aldehydmoschus ein *Kondensationsprodukt*, $C_{14}H_{17}N_3O_6$, vom Schmelzp. 206°. Versetzt man die Lösung in Acetanhydrid mit einem Tropfen Schwefelsäure, so erhält man das *Diacetylderivat*, $C_{17}H_{26}N_2O_6$, vom Schmelzp. 147°. Auch Butylxylylaldehyd bildet eine bei 87° schmelzende Diacetylverbindung. Mit PCl_5 liefert der Aldehyd ein gelbes Produkt von komplizierter Zusammensetzung. Wendet man zur Darstellung des Aldehydes p-Toluidin an, so beträgt die Ausbeute 50 Proz. Als Nebenprodukt entsteht ein Harz, aus dem man mittels Alkohol derbe, schwach gelbliche Kristalle von der Formel $C_{26}H_{36}O$ erhält. Das Produkt entspricht der Formel BX.CH:C(OH).BX, worin BX = Butylxylyl. *Tr.*

---

[1]) Ber. 32, 3647—3648.

Ferd. Tiemann. Über Hydrosulfonsäureabkömmlinge des Zimtaldehyds, des Citronellals und des Citrals[1]. — Diese Arbeit ist nur eine französische Übersetzung der bereits an anderer Stelle[2] veröffentlichten Arbeit. *Tr.*

L. Gattermann und M. Köbner. Synthese von Oxyaldehyden der Benzolreihe[3]. — Die früher schon beschriebene[4] Synthese kann insofern modifiziert werden, daß bei der Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenole bei Gegenwart von $AlCl_3$ letzteres durch $ZnCl_2$ sich ersetzen läßt, ja in einigen Fällen ein Kondensationsmittel überhaupt ganz wegfallen kann. Ferner wird an Stelle des früher angewandten Benzols zum Lösen der mehrwertigen Phenole jetzt Äther verwandt. In einzelnen Fällen konnten auch primäre Reaktionsprodukte, die salzsauren *Aldimide*, kristallinisch gewonnen werden. *Resorcylaldehyd.* In eine Lösung von 10 g Resorcin in 30 g Äther gibt man 3,5 g = 5 ccm Blausäure und leitet HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Das hierbei abgeschiedene salzsaure Aldimid, $C_6H_3(OH)_2.CH:NH.HCl$, zerfällt mit kochendem Wasser in Resorcylaldehyd (Schmelzp. 134°) und Chlorammonium. *Orcylaldehyd* (Schmelzp. 180°). Die Reaktion gelingt ohne Kondensationsmittel, aus 12 g Orcin entstehen 13,5 g Aldehyd, analog erhält man den *Phloroglucinaldehyd*, $C_6H_2(OH)_3COH + 2H_2O$. Das salzsaure Imid ist kristallinisch und gab, als zur Spaltung dem Wasser verdünnte Schwefelsäure zugefügt wurde, das schwefelsaure Salz des Aldimids, $C_{14}H_{16}N_2O_{10}S = [C_6H_2(OH)_3.CH.NH]_2H_2SO_4$. In der Wärme tritt Spaltung dieses Imids ein und entsteht der Aldehyd in derben, langen Nadeln. *Pyrogallolaldehyd*, in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von $ZnCl_2$ gewonnen. Lange, glänzende Nadeln. Das salzsaure Imid bildet farblose, in kaltem Wasser leicht lösliche Kristalle. Schmelzpunkt etwa 120°. Das *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_6H_2(OH)_3CH:N_2HC_6H_5$, bildet gelbliche Blättchen, Schmelzp. 161°. *Oxyhydrochinonaldehyd*, unter Anwendung von $ZnCl_2$ dargestellt. Spießige Kristalle (aus Wasser), Schmelzp. 223°. $FeCl_3$ gibt grüne Färbung. *Phenylhydrazon*, $C_{13}H_{12}N_2O_3$. Gelbliche Blättchen, Schmelzp. 200°. Die Aldehydgruppe tritt bei der genannten Reaktion stets in p-Stellung zu einer (OH)-Gruppe. *Tr.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Oxyaldehyden.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 196—226. — [2]) Ber. 31, 3297—3324; JB. f. 1898, S. 1265. — [3]) Ber. 32, 278—283. — [4]) JB. f. 1898, S. 1905.

[D. R.-P. Nr. 101 333][1]). — Nach dem Patente Nr. 99568[2]) können aus Phenolen und sauren Phenoläthern durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auch *Aldehyde (Oxyaldehyde)* dargestellt werden. Hierbei tritt der Aldehydrest in die Parastellung zur Hydroxylgruppe. *Sd.*

M. Delépine und P. Rivals. Über Salicyl- und p-Oxybenzaldehyd sowie Salicylhydramid[3]). — Verfasser haben die Bildungswärme von einigen Verbindungen ermittelt. Die molekulare Verbrennungswärme für Salicylsäure ergab 728,2 Cal., die Bildungswärme der festen Säure + 138,8 Cal. Unter Zugrundelegung der Bildungswärme für festes Phenol + 36,8 Cal. erhält man C_6H_5OH (fest) + CO_2 (Gas) = $C_7H_6O_3$ (fest) + 7,7 Cal. Berthelot und Werner fanden direkt 6,3 Cal. Reiner *Salicylaldehyd* vom Siedep. 195° bei 760 mm zeigte als mittlere Verbrennungswärme 6527,4 Cal., als molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum 796,34 Cal., bei konstantem Druck 796,6 Cal., als Bildungswärme aus den Elementen + 70,5 Cal. Die Umwandlung des Aldehyds in Säure ergibt + 68,3 Cal. *p-Oxybenzaldehyd* vom Schmelzp. 116° ergab als Bildungswärme + 73,8 Cal., die bei der Umwandlung in p-Oxybenzoësäure auftretende Wärme ist 67,4 Cal. *Salicylhydramid* oder *Hydrosalicylamid*, $C_{21}H_{18}O_3N_2 = (C_7H_6O)_3N_2$, Schmelzp. 167°, besitzt die Bildungswärme + 72,4 Cal. Die Bildungsgleichung führt zu *2 × 12,95 Cal.* Verfasser haben im Calorimeter folgende Reaktionen ausgefürt: $(C_7H_6O)_3N_2$ (fest) + 3 KOH (1 Mol. = 1 Liter) = $3\,C_7H_5KO_2$ (gel.) + $2\,NH_3$ (gel.) — *6,5 Cal.*; $3\,C_7H_5KO_2$ (gel.) + $2\,NH_3$ (gel.) + 5 HCl (gel.) = $3\,C_7H_6O_2$ (fl.) + $2\,NH_4Cl$ (gel.) + 3 KCl (gel.) + *45,9 Cal.* Hieraus ergibt sich *2 × 13,3 Cal.*, welcher Wert gut übereinstimmt mit dem oben angeführten Werte. Der Wert 2 × 13 reiht das Salicylhydramid in die Klasse der Hydramide ein. Es wird von Verfassern auch der Grund angegeben, warum das Hydrosalicylamid gelb und nicht wie die anderen Hydramide weiß gefärbt ist. Aus p-Oxybenzaldehyd und Ammoniak konnte, was schon Herzfeld erkannt hatte, keine beständige Ammoniakverbindung erhalten werden. *Tr.*

Marcel Delépine. Über Metallderivate des Salicylhydramids[4]). — Ettling hat 1840 unter dem Namen von Kupfer-, bezw. Eisensalicylamid Verbindungen beschrieben, die er durch

---

[1]) Patentbl. 20, 77. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1907. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 21, 939—943; Compt. rend. 129, 520—523. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 21, 943—945.

Einwirkung von Salicylhydramid auf ammoniakalische Lösungen von Kupferacetat und Ferritartrat erhielt und denen er die Formeln $(C_{21}H_{15}N_2O_3)_2Cu_2(NH_3)_2Cu$ bezw. $C_{21}H_{15}N_2O_3.FeNH_3$ zuschreibt. Verfasser ist nun der Ansicht, daß die Konstitution dieser Verbindungen sich besser ausdrücken ließe, wenn man sie als Derivate von Salicylimiden betrachtet, von denen Schiff Kupferverbindungen vom Typus $Cu(OC_6H_4.CH:NR)_2$ dargestellt hat. Es ließe sich dann die Konstitutionsformel dieser Verbindungen in folgender Weise schreiben $Cu(O.C_6H_4.CH:NH)_2$ bezw. $Fe(O.C_6H_4.CH:NH)_3$. Verfasser hat nun außerdem noch zwei neue, ähnliche Kupferverbindungen dargestellt. *Kupfermethylsalicylimid*, $C_{16}H_{16}N_2O_2Cu = Cu(OC_6H_4CH:NCH_3)_2$, erhält man, wenn man Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung zu einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat in Methylamin oder wenn man eine konzentrierte, wässerige Kupferacetatlösung zu einer alkoholischen Lösung von Methylsalicylimid fügt. Smaragdgrüne Nadeln vom Schmelzp. 157°. *Kupferbenzylsalicylimid*, $C_{28}H_{24}N_2O_2Cu = Cu(OC_6H_4.CH:N.CH_2.C_6H_5)_2$. Benzylamin und Salicylaldehyd vereinigen sich zu einem gelben Öl, dessen alkoholische Lösung mit Kupferacetat das olivengrüne Imid vom Schmelzp. 204° liefert. Auch bei Anwendung von Dimethylamin erhielt Verfasser eine Kupferverbindung, vermutlich von der Formel $Cu(O.C_6H_4.CHN_2[CH_3]_4)_2$. *Tr.*

J. Seidel. Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren [1]. — Verfasser bespricht eingangs die für die Jodierung organischer Substanzen geeigneten, allgemein bekannten Bedingungen, und führt eine Anzahl Jodierungen aromatischer Alkohole, Aldehyde und Säuren nach der von Hlasiwetz und Weselsky [2] angegebenen Methode an, die darin besteht, die bei der Jodierung freiwerdende Jodwasserstoffsäure durch Zusatz von Quecksilberoxyd zu binden. *Jodierung des Saligenins*, $C_6H_4{<}^{CH_2.OH\ (1)}_{OH\ (2)}$. In alkoholischer Lösung entstehen Monojod- und Dijodsaligenin, welche durch Sodalösung voneinander zu trennen sind. Monojodsaligenin fällt durch dieselbe aus; man filtriert und schlägt aus dem Filtrate Dijodsaligenin durch verdünnte Säuren nieder. *Monojodsaligenin*, $C_6H_3J.(OH)CH_2.OH$. Dreieckige, farblose Blättchen aus siedendem Wasser. Schmelzp. 138°. *Dijodsaligenin*, $C_6H_2J_2(OH)CH_2.OH$. Kleine, platte Nädelchen aus Wasser, Schmelzp. 106°. Beide Verbindungen werden

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 105—149; vergl. bezüglich der früheren Abhandlungen JB. f. 1898, S. 1922. — [2]) Ber. 2, 523.

durch verdünnte Säuren nicht angegriffen. *Jodierung des Salicylaldehyds.* Auch hier bilden sich in alkoholischer Lösung *Monojodsalicylaldehyd* und *Dijodsalicylaldehyd*, von denen die erstere Verbindung im Alkohol größtenteils gelöst bleibt, während sich letztere in Flocken ausscheidet. *Monojodsalicylaldehyd*, $C_6H_3J.OH.COH$ (wurde nicht ganz rein dargestellt). Schmelzp. 52 bis 55°. *Dijodsalicylaldehyd*, $C_6H_2J_2(OH)COH$. Weiße Nädelchen, Schmelzp. 108°. *Kondensationsprodukte des Dijodsalicylaldehyds mit Basen.* Mit Phenylhydrazin = *Dijodsalicylaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_2J_2OH.CH:N.NHC_6H_5$, welches, aus Eisessig kristallisiert, derbe, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 167,5° darstellt und in Wasser und Ligroin unlöslich, in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich ist. Mit Phenylhydrazinsulfat soll sich ein *Dijodsalicylaldehydhydrazon* von folgender Formel bilden: $[C_6H_2J_2(OH)CH=]_2N_2$. Kristalle aus Benzol, die bei etwa 200° verkohlen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich bis unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig. Mit Hydroxylaminchlorhydrat kondensiert, bildet sich *Dijodsalicylaldehydhydroxim*, $C_6H_2J_2(OH)CH:NOH$. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Ligroin schwer löslich, in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Es sind ferner noch Kondensationsprodukte mit Anilin und p-Toluidin beschrieben. Mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erhitzt, bilden sich aus Monojod- und Dijodsalicylaldehyd die entsprechenden *Jodcumarine.* Ersteres bildet aus Äther baumartig verzweigte Nadeln vom Schmelzp. 163,75 bis 165,25°. Letzteres liefert aus Alkohol sternförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzp. etwa 192°, welche in Wasser wenig, leicht löslich dagegen in Alkohol und Äther sind. *Jodierung des p-Oxybenzaldehyds.* Die hierher gehörigen Jodverbindungen sind, wie Verfasser nachträglich fand, schon bekannt und von Paal[1]) und die Kondensationsprodukte von Paal und Moor[2]) sowie von Auwers und Reis[3]) beschrieben worden. *Jodierung des Cumarins*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH=CH \\ O \text{———} CO \end{matrix}\right.$. Dieselbe verlief, nach den verschiedensten Methoden ausgeführt, sehr wenig glatt. In einem Falle will Verfasser eine Verbindung erhalten haben, die er als Dijodcumarsäure ansprechen zu dürfen glaubt. *Jodierung des Anisaldehyds*, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} COH\,(1) \\ O.CH_3\,(4) \end{matrix}\right.$. Dieselbe läßt sich nur unter erhöhtem Druck vollziehen. Anisaldehyd wurde zu dem Zweck mit

---

[1]) Ber. 28, 2407; JB. f. 1895, S. 1917. — [2]) Ber. 29, 2302; JB. f. 1896. S. 1389. — [3]) Ber. 29, 2355; JB. f. 1896, S. 1270.

der auf Dijodprodukt berechneten Jodmenge, Jodsäure und Wasser etwa acht Stunden in einer Druckflasche im Wasserbade gekocht. Neben Monojodanissäure (Schmelzp. 234°) hatte sich Monojodanisaldehyd vom Schmelzp. 106,5 bis 107° gebildet. Wurde obiger Ansatz auf 150 bis 160° in der Druckflasche erhitzt, so bildete sich in der Hauptsache Dijodanisol, $C_6H_3J_2 . OCH_3$; Monojodanisaldehyd sowie Monojodanissäure und Anissäure waren fast gar nicht entstanden. *Monojodanisaldehyd* kristallisiert in quadratischen Säulen oder Tafeln aus Äther. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. *Dijodanisaldehyd*, Schmelzp. 65,5 bis 66,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien. *Kondensationsprodukte der Jodanisaldehyde. Monojodanisaldehydphenylhydrazon*, $C_6H_3J(O . CH_3)CH{=}N . NH . C_6H_5$. Warzenartige Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 106,5 bis 107°. *Monojodanisaldehydoxim*, Schmelzp. 129 bis 130°. *Monojodanisaldehydanilid*, $C_6H_3J(OCH_3)CH{=}N . C_6H_5$. Mikroskopische Kristalle aus Alkohol, Schmelzp. 107 bis 108°. *Bsch.*

M. Krause. Über einige Derivate des m-Oxybenzaldehyds und deren Umwandlungsprodukte [1]. — Für kryoskopische Bestimmungen hat Verfasser die folgenden Stoffe dargestellt. *Tribrom-m-oxybenzaldehyd*, $C_7H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3OH . COH$. Gelblichweiße Nadeln, Schmelzp. 119°. *Oxim*, $C_7H_4Br_3NO_2$, scheint in zwei Modifikationen zu entstehen. Hauptprodukt schmilzt bei 186°, ein zweites, in geringer Menge entstehendes Produkt bei 226°. *Acetyltribrom-m-oxybenzonitril*, $C_9H_4Br_3NO_2$. Gelblichweiße, glänzende Blättchen, Schmelzp. 156 bis 158°. *Tribrom-m-oxybenzonitril*, $C_7H_2Br_3NO$. Kleine, gelbe Nädelchen (aus Ligroin), Schmelzp. 168°. *Tribrom-m-oxybenzoësäure*, $C_7H_3Br_3O_3 + {}^1/_2 H_2O$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser), schmilzt wasserfrei bei 146 bis 147°. *Methylester* der Säure, $C_8H_5Br_3O_3$. Blättchen und Nadeln (aus Ligroin), Schmelzp. 119 bis 121°. *Trichlor-m-oxybenzaldehyd*, $C_7H_3Cl_3O_2$. Weiße Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), Schmelzp. 115 bis 116°. *Trichlor-m-oxybenzaldoxim*, $C_7H_4Cl_3NO_2$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmelzp. 170°. *Acetyltrichlor-m-oxybenzonitril*, $C_9H_4Cl_3NO_2$. Glänzende Blättchen (aus verdünnter Essigsäure), Schmelzp. 82 bis 83°. *Trichlor-m-oxybenzonitril*, $C_7H_2Cl_3NO$. Gelbliche, glänzende Nadeln, Schmelzp. 157°. Die Jodierung des m-Oxybenzaldehyds verursacht Schwierigkeiten, während sich Trichlor- und Tribromderivate leicht darstellen lassen. *Tr.*

---

[1]) Ber. 32, 122—124.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd. [D. R.-P. Nr. 105006][1]. — Beim Sulfurieren der Benzylidenverbindungen des m-Oxybenzaldehyds geht die Sulfogruppe in die p-Stellung zur Aldehydgruppe. Die gebildeten Sulfosäuren werden dann in üblicher Weise in *m-Oxy-o-sulfobenzaldehyd* und die Mono- bezw. Disulfosäure des angewendeten primären Amins gespalten. Der so dargestellte Aldehyd soll zur Darstellung von Farbstoffen Verwendung finden. *Sd.*

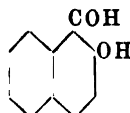
H. Labbé. Über eine Darstellung von Anisaldehyd[2]. — Verfasser hat die alte Methode von Cannizaro zur Darstellung dieses Aldehyds durch Oxydation von Anethol mittels verdünnter Salpetersäure in folgender Weise modifiziert. Anethol wird mit Eisessig verdünnt und diese Lösung in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Ausbeute wird hierdurch wesentlich verbessert, da nur wenig Nitroprodukte entstehen. Auf 1 Tl. Anethol kommen 2 Tle. Eisessig und 3,5 Tle. HNO_3 von 14° B. Auf den Boden des Kolbens bringt man einige poröse Stückchen, erhitzt erst sehr gelinde und schüttelt von Zeit zu Zeit. Nach vier bis fünf Minuten wird die Reaktion heftig, man löscht dann das Feuer aus und erhitzt, wenn die Reaktion wieder ruhig geworden ist, stärker, um in etwa einer halben Stunde die Oxydation zu vollenden. Der unlösliche Teil wird getrennt, man neutralisiert dann den wässerigen Teil mit Na_2CO_3 und vereinigt das abgeschiedene Öl mit dem ersten. Diese Portionen schüttelt man dann mit Natriumbisulfit, saugt das Kristallmagma ab und verarbeitet es dann in gewohnter Weise: 60 bis 70 Proz. Ausbeute. *Tr.*

L. Gattermann und Th. von Horlacher. Synthesen von Oxyaldehyden der Naphtalinreihe[3]. — Leitet man in ein Gemisch von 15 g α-Naphtol, 30 g Äther, 15 g Chlorzink und 10 ccm Blausäure 2½ Stunden Salzsäuregas ein, so scheidet sich das salzsaure Aldimid, $C_{10}H_6(OH)CH:NH.HCl$, in gelblich gefärbten Kristallen ab, das beim Kochen mit Wasser eine quantitative Ausbeute von *α-Naphtolaldehyd* (Schmelzp. 181°), $C_{11}H_8O_2$, lieferte. Das *Chlorhydrat* des *α-Naphtolaldimids*, $C_{11}H_{10}NOCl$, kann aus absolut alkoholischer Lösung mit Äther ausgefällt werden. Farblose Blättchen. Mit Anilin bildet α-Naphtolaldehyd ein *Kondensationsprodukt*, $C_{17}H_{13}NO$. Glänzende, goldgelbe Nadeln, Schmelzp. 133°,

---

[1] Patentbl. 20, 827; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1923. — [2] Bull. soc. chim. [3] 21, 1076—1077. — [3] Ber. 32, 284—286.

das *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}N_2O$, kristallisiert aus Eisessig in gelblichen Nädelchen, Schmelzp. 119,5°. Den *β-Naphtolaldehyd* gewinnt man analog der α-Verbindung. Das *salzsaure Aldimid*, $C_{11}H_{10}NOCl$, bildet farblose oder gelbliche Blättchen. Der durch Kochen des Aldimids mit Wasser gewonnene freie Aldehyd bildet derbe, etwas gelblich gefärbte Nadeln. Schmelzp. 81°. Da der Aldehyd nach der Perkinschen Synthese das bei 118° schmelzende Cumarin liefert, entspricht er der nachstehenden Formel.



Das aus Nitrobenzol in goldgelben Nadeln kristallisierende *Azin*, $C_{22}H_{16}N_2O_2$, ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Mit Anilin entsteht die *Verbindung* $C_{17}H_{13}NO$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 99°, das *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{14}N_2O$, bildet goldgelbe, bei 205° schmelzende Blättchen. *Tr.*

William H. Hess. Unterscheidung des wahren Vanilleextraktes von flüssigen Vanillinpräparaten[1]). — Zur Unterscheidung kann ein in den Vanilleschoten enthaltenes charakteristisches dunkelrotes bis braunes Harz dienen, dessen Menge in den Schoten von 4 bis 11 Proz. schwankt. Das Harz ist in 50proz. Alkohol löslich. Bei hochgradigen Extrakten, zu denen viel Alkohol nötig, ist dieses Harz in Lösung, während man bei billigeren Extrakten, die weniger Alkohol enthalten, es mit Kaliumbicarbonat in Lösung hält. Durch Verdünnen mit Wasser, eventuell unter Zusatz von Salzsäure läßt sich das Harz abscheiden. Um das Harz zu bestimmen, befreit man 25 ccm des Extraktes durch Abdampfen von Alkohol und nimmt mit Wasser den Rückstand auf, bei Anwesenheit von Alkali säuert man an. Zur Identifizierung löst man das Harz in Alkohol und versetzt diese Lösung mit $FeCl_3$, wodurch keine Färbung entstehen soll. Auch Salzsäure soll die Farbe der alkoholischen Harzlösung wenig ändern. Verfasser berücksichtigt noch andere färbende Substanzen des Extraktes. Im Filtrat vom Harz prüft er nach dem Eindampfen desselben mit starker HCl auf Caramel. Azofarbstoffe werden durch Zinkstaub und Ammoniak entfärbt, Luftsauerstoff oder H_2O_2 ruft die ursprüngliche Färbung zurück. Tannin soll im Extrakt nur in geringer Menge zugegen sein und wird durch Bleiacetat erkannt. *Tr.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **21**, 719—723.

William H. Hess und Albert B. Prescott. Nachweis und Trennung von Cumarin und Vanillin in Essenzen des Handels[1]). — Es kommen Extrakte von Vanilleschoten in den Handel, die mit Tonkabohnen verfälscht sind und die man in folgender Weise auf eine solche Verfälschung prüfen kann. Man befreit 25 bis 100 ccm des Extraktes vom Alkohol, indem man erwärmt und durch Zufügen von Wasser das ursprüngliche Flüssigkeitsvolumen herstellt. Die Flüssigkeit wird dann unter Umrühren tropfenweise mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und das Filtrat wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden dann so lange mit je 2 ccm Ammoniak (1:3) ausgeschüttelt, bis keine Gelbfärbung mehr eintritt und die ätherische Lösung mit wenig Wasser nachgewaschen. Zur Bestimmung des Cumarins dient diese ätherische Lösung, die man abdunstet. Nach dem Reinigen des Rückstandes mit Ligroin wird durch Geruch und Schmelzpunkt (67°) das Cumarin identifiziert. Die ammoniakalische Ausschüttelung gibt nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Schütteln mit Äther das Vanillin. *Tr.*

Vereinigte Chininfabriken Zimmer u. Co. in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Vanillin-p-amidophenolderivaten. [D. R.-P. 101 684][2]). — Statt Vanillin, bezw. Phenetidin des Patentes Nr. 96 342[3]) hat es sich unter Umständen zweckmäßig erwiesen, Vanillinäther oder -ester bezw. andere p-Amidophenoläther zur Herstellung der Kondensationsprodukte zu verwenden. Dargestellt wurden: *Vanillinäthylcarbonat-p-Phenetidin*, *Phenacylvanillin-p-Phenetidin*, *Vanillinphenacyl-p-amidophenol*, *Vanillinäthylcarbonatphenacyl-p-amidophenol* und *Phenacylvanillinphenacyl-p-amidophenol*. Die neuen Körper sollen in der Medizin Verwendung finden. *Sd.*

Walther Vogl. Zur Kenntnis des Nitrovanillins[4]). — Einen *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzaldehyd* (β-Nitrovanillin), $C_8H_7(NO_2)O_3$, erhielt Verfasser, als er eine Lösung von Vanillin in trockenem Äther unter Abkühlung mit konzentrierter Schwefelsäure behandelte, die vorher mit N_2O_3 gesättigt war. Aus Eisessig umkristallisiert, bildet das Nitrovanillin helle, citronengelbe Kristallkörner vom Schmelzp. 172°. Das *Kaliumsalz*, $C_8H_6K(NO_2)O_3$, bildet glänzende Blättchen, das *Acetylprodukt*, $C_8H_6(OC_2H_3O)(NO_2)O_2$, lichtgelbe,

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 256—259; Pharm. Review 17, 7—9. — [2]) Patentbl. 20, 185. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 1925. — [4]) Wien. Akad. Ber. 108, IIb, 101—118; Monatsh. Chem. 20, 383—400.

leicht zersetzliche Kristalle vom Schmelzp. 88°. Das *Oxim*, $C_8H_8N_2O_5$, besteht aus feinen, gelben Nadeln, die zu einem lockeren Haufwerk angeordnet sind. Schmelzp. 200 bis 201°. Das Oxim geht bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung leicht in *3-Methoxy-4-acetoxy-5-nitrobenzonitril*, $C_{10}H_8N_2O_5 = C_6H_2(OCH_3)(OCOCH_3)(NO_2)CN$, über. Dasselbe besteht aus glänzenden, tafelförmigen Kristallen vom Schmelzp. 102° und geht bei Einwirkung von wässerigen Alkalien unter Abspaltung von NH_3 und Essigsäure in *3-Methoxy-4-oxy-5-nitrobenzoësäure (β-Nitrovanillinsäure)*, $C_8H_7(NO_2)O_4$, über. Citronengelbe, rosettenartige Kristallblättchen vom Schmelzp. 209 bis 210°. Mit Zinn- und Salzsäure gibt die Nitrovanillinsäure die *3-Methoxy-4-oxy-5-amidobenzoësäure (β-Amidovanillinsäure)*, $C_8H_7(NH_2)O_4$, als Zinndoppelsalz. Das *Chlorhydrat*, $C_8H_7(NH_2)O_4 . HCl$, ist kristallinisch, das *Platinsalz*, $[C_8H_7(NH_2)O_4 . HCl]_2PtCl_4$, bildet goldgelbe Nadeln. Das Chlorhydrat liefert mit Essigsäureanhydrid eine *Diacetylverbindung der Amidovanillinsäure*, $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_6(OC_2H_3O)(NHCOCH_3)O_3$. Kleine, farblose Kriställchen, Schmelzp. 215°. Durch salpetrige Säure geht das Chlorhydrat der Amidovanillinsäure in *3-Methoxy-4-oxybenzoësäure-5-diazochlorid* über. Diese äußerst zersetzliche, aus feinen Kristallnadeln bestehende Verbindung, $C_8H_7N_2ClO_4$, gibt bei der hydrolytischen Spaltung mit Natriumcarbonat *Gallus-3-methyläthersäure*, $C_8H_8O_5 = C_6H_2(OH)_2(OCH_3) . COOH$, vom Schmelzp. 199 bis 200°, die durch HJ in Gallussäure übergeht. *Tr.*

R. Pschorr und C. Sumuleanu. Über o-Nitrovanillin[1]). — Verfasser haben neue Nitroderivate dieses Aldehyds dargestellt, indem sie Acetvanillin und Vanillinmethyläther in Salpetersäure lösten und die Produkte durch Wasser abschieden. Um festzustellen, ob bei der Nitrierung das gleiche Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt wird, wurde das Acetnitrovanillin verseift und das entstandene Nitrovanillin methyliert. Der so gewonnene Nitrovanillinmethyläther war verschieden von dem durch Nitrierung von Vanillinmethyläther gebildeten Produkte. *Acetvanillin*, $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_3(COH)1.(OCH_3).3.(O.COCH_3.)4$, bildet sich leicht, wenn man Vanillin in der berechneten Menge KOH löst und dann mit der ätherischen Lösung von wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid schüttelt. Farblose Kristalle, Ausbeute 95 Proz. *(v)-o-Nitroacetvanillin*, $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)OCOCH_3 . [1.2.3.4]$. Man trägt gut getrocknetes

[1]) Ber. 32, 3405—3413.

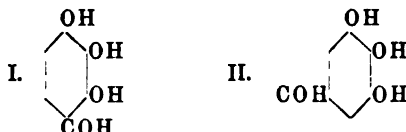
Acetvanillin unter Eiskühlung in die vierfache Menge roter rauchender Salpetersäure ein und scheidet das Nitroprodukt durch Eingießen in Eiswasser ab. Farblose, lanzettförmige, flache Nadeln, Schmelzp. 85 bis 87°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Das *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_3O_5$, bildet rotbraune, dünne Blättchen, Schmelzp. 154°. Durch 33 proz. Natronlauge wird das Nitroacetvanillin in der Wärme verseift und liefert das *(v)-o-Nitrovanillin*, $C_8H_7O_5N = C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)(OH)[1.2.3.4]$. Feine Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 137°. *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}N_3O_4$. Ziegelrote Prismen, Schmelzp. 161 bis 162°. Löst man o-Nitrovanillin in der berechneten Menge KOH und erhitzt mit Jodmethyl zwei bis drei Stunden in der Druckflasche auf 100°, so erhält man den *(v)-o-Nitrovanillinmethyläther*, $C_9H_9NO_5 = C_6H_2(CHO)(NO_2)(OCH_3)_2$, als kristallisierendes Öl. Längliche Prismen (aus Alkohol mit Wasser). *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_3O_4$. Safrangelbe Tafeln, Schmelzp. 194°. Durch Oxydation des Methyläthers in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ entsteht die *(v)-o-Nitroveratrumsäure*, $C_9H_9NO_6 = C_6H_2(COOH)(NO_2)(OCH_3)_2$, vom Schmelzp. 200 bis 202°. Durch Eisenoxydulhydrat wird die Nitrosäure zur *(v)-o-Aminoveratrumsäure*, $C_9H_{11}NO_4 = C_6H_2(COOH)(NH_2)(OCH_3)_2$, reduziert. Schmelzp. 184°. Die Aminosäure wurde in die gleichfalls bekannte (v)-o-Acetaminoveratrumsäure übergeführt (Schmelzp. 189°). Diazotiert man die Aminosäure, verwandelt die diazotierte Säure mittels Kupfercyanür ins Cyanid und verseift letzteres, so gelangt man zur *Hemipinsäure*, $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4(COOH)_2(OCH_3)_2[1.2.3.4]$. Aus Wasser kristallisiert, schmilzt dieselbe, nach dem Trocknen, rasch erhitzt bei 175°, beim langsamen Erhitzen bei 165°. Nitriert man Vanillinmethyläther, indem man diesen in konzentrierte Salpetersäure bei 5 bis 10° einträgt, so erhält man *(s)-o-Nitrovanillinmethyläther*, $C_9H_9NO_5 = C_6H_2(CHO)(CH_3)_2(NO_2)[1.3.4.6]$. Feine, gelbe Nadeln, Schmelzp. 132 bis 133°. Das *Phenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}N_3O_4$, bildet kupferglänzende, rotbraune, einseitige Plättchen, Schmelzp. 216 bis 218°. Der Methyläther gibt bei der Oxydation die *(s)-o-Nitroveratrumsäure*, $C_9H_9NO_6$. Gelbliche Nadeln, Schmelzp. 186 bis 188°. Ihr Methylester schmilzt bei 143 bis 144°. *Tr.*

L. Gattermann und M. Köbner. Synthese des Daphnetins und Äsculetins[1]). — Um die Frage zu entscheiden, welche von beiden Formeln (I., II.) dem aus Pyrogallol und Blausäure erhaltenen Aldehyd zukommt, haben Verfasser mit diesem Aldehyd

---

[1]) Ber. 32, 287—288.

die Perkinsche Synthese unter Anwendung von Essigsäure ausgeführt. Nach Formel I. müßte dann ein Diacetylderivat des Dioxycumarins, nach Formel II. hingegen ein Triacetat einer Trioxyzimtsäure entstehen.



Im ersteren Falle müßte also das Acetylderivat des Daphnetins entstehen. Das aus *Pyrogallolaldehyd*, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bereitete *Diacetyldaphnetin*, $C_{13}H_{10}O_6$, Schmelzp. 128 bis 129°, gab beim Verseifen mit 50proz. Schwefelsäure das *Daphnetin* (Schmelzp. 256°). In gleicher Weise gelangt man über das Acetylderivat, wenn man die Perkinsche Synthese auf Oxyhydrochinonaldehyd anwendet, zum *Äsculetin*. Das *Diacetyläsculetin*, $C_{13}H_{10}O_6$, bildet farblose, derbe Nadeln (Schmelzp. 133 bis 134°) und läßt sich sehr leicht verseifen. *Tr.*

L. Gattermann und F. Eggers. Synthese des Asarons[1]. — Eine Mischung von Benzol, Oxyhydrochinontrimethyläther und Blausäure wurde unter Eiskühlung mit fein gepulvertem $AlCl_3$ versetzt und durch das auf 40 bis 50° erwärmte Reaktionsgemisch mehrere Stunden lang HCl-Gas langsam durchgeleitet. Man versetzt dann das dickflüssige Reaktionsprodukt mit Eiswasser, vertreibt mit Wasserdampf das Benzol und kristallisiert den nicht flüchtigen Rückstand aus heißem Wasser. Man erhält so den *Asarylaldehyd*, $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_3COH$, in langen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 114°, dessen *Azin*, $C_{20}H_{24}N_2O_6$, derbe, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol) mit blauem Oberflächenschimmer vom Schmelzp. 263° bildet. Erhitzt man Asarylaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat im Rohr sieben Stunden auf 150°, so erhält man *Asaron*, $C_{12}H_{16}O_3 = C_6H_2(OCH_3)_3 . CH : CH . CH_3 . 1 . 2 . 4 . 5$. Derbe, farblose Kristalle (beim Stehen einer 50proz. alkoholischen Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure), Schmelzp. 61°. Die Ausbeute beträgt 60 Proz. Das primäre Produkt der Synthese, die *Trimethoxymethylzimtsäure*, $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_2 . (OCH_3)_3 . CH : C(CH_3) . COOH$, kann aus dem nicht flüchtigen Rückstand der Wasserdampfdestillation durch Ausäthern gewonnen werden. Derbe, farblose Kristalle, Schmelzp. 157°. *Tr.*

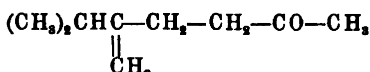
[1]) Ber. 32, 289—291.

Ketone.

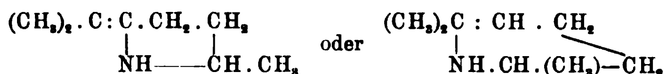
O. Wallach. Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle. (47. Abhandlung[1]). — *Über Ringsprengung und Ringschließung bei Terpenderivaten.* In früheren Mitteilungen hat Verfasser gezeigt, daß Oxime cyklischer Ketone unter geeigneten Bedingungen unter Ringsprengung in Nitrile ungesättigter Fettsäuren verwandelt werden können. Als Nebenprodukte, manchmal als Hauptprodukt, entstehen cyklische Basen, als Zwischenprodukte bilden sich die den Oximen isomeren cyklischen Isoxime, die der Gruppe der Pyridone bezw. Hydropyridone an die Seite zu setzen sind. Endlich ist es gelungen, aliphatische Ketone in cyklische Basen überzuführen. — I. *Umwandlung von Cyklomethylhexanonoxim in isomere Verbindungen.* (In Gemeinschaft mit Th. Böcker.) 20 g Methylhexanonoxim, in 60 ccm Chloroform gelöst, werden mit 40 g Phosphorpentachlorid versetzt. Nach beendeter Reaktion wird Chloroform und entstandenes Phosphoroxychlorid im Vakuum bei höchstens 40° verjagt. Der Rückstand wird mit Eiswasser und überschüssiger Natronlauge versetzt und das sich ausscheidende Öl abgehoben und destilliert. Besser stellt sich die Ausbeute bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure. 10 g Methylhexanonoxim, 10 ccm Eisessig und 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure werden bis zum Aufbrausen vorsichtig erwärmt, darauf in Wasser gegossen, mit 50 Proz. Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform extrahiert. Das Umwandlungsprodukt — Isoxim — siedet bei 154 bis 155° (14 mm) und 278 bis 279° unter gewöhnlichem Druck. Durch fraktionierte Kristallisation aus Äther und Essigäther lassen sich daraus α-Isoxim (Schmelzp. 104 bis 105; $[\alpha]_D = -3{,}244$) und β-Isoxim (Schmelzp. 65 bis 66°) isolieren. Die Isoxime unterscheiden sich von Oximen durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihre basischen Eigenschaften. Die Konstitution, für die verschiedene Möglichkeiten angegeben werden, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt. — II. *Umsetzung von Methylhexanonoxim mit Phosphorpentoxyd.* Bei dieser Reaktion entstehen A. als *neutrale Verbindungen*: ein Kohlenwasserstoff, C_6H_{10}, Toluol und Dihydrotoluol und das Nitril der Heptylensäure, $C_7H_{12}O_2$, vom Siedep. 174 bis 178°; die aus dem Nitril gewonnene Heptylensäure siedet bei 120 bis 121° (12 mm); 219 bis 220° (760 mm). $d = 0{,}943$, $n_D = 1{,}44204$, $M = 35{,}92$ (berechnet auf $C_7H_{12}O_2$, $F = 35{,}63$). Das Amid der Säure schmilzt

[1]) Ann. Chem. 309, 1—31.

bei 68 bis 70°; das Calciumsalz ist in heißem Wasser schwerer als in kaltem löslich. Das isomere Lacton der Säure (mit Bromwasserstoff oder Schwefelsäure erhalten) siedet bei 116 bis 120°. Die Heptylensäure ist eine β,γ-ungesättigte Säure $(CH_3)_2CH.CH{=}CHCH_2COOH$. Die Oxydation des Nitrils mit Salpetersäure lieferte Oxalsäure und Buttersäure (?). B. *Basische Produkte.* Mitbearbeitet von W. Rath.) Aus den basischen Produkten wurde über das Pikrat (Schmelzp. 163°) eine Base C_7H_9N isoliert, die große Ähnlichkeit mit α,α'-Dimethylpyridin zeigte, auf Identität darf jedoch noch nicht geschlossen werden. Das Goldsalz schmilzt bei 127 bis 128°, das Platinsalz bei 197 bis 198°. Siedepunkt der Base 148 bis 156°. — III. *Überführung von Methylcyklopentanon in eine Hexylensäure und in Picolin.* (Mitbearbeitet von W. Rath.) Beim Behandeln des Methylcyklopentanonoxims mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein *Nitril*, C_5H_9CN, Siedep. 145 bis 155°, das zu einer Hexylensäure, $C_6H_{10}O_2$, verseift wurde, die wahrscheinlich eine β,γ-ungesättigte Säure ist, da sie mit 50 Proz. Schwefelsäure in ein Lacton überführbar ist. In geringer Menge bildete sich ein Kohlenwasserstoff (Isopren ?). Aus dem phosphorsauren Rückstande konnte mittels Alkali eine Base in Freiheit gesetzt werden, die bei 144 bis 147° siedet und die Zusammensetzung des Picolins C_6H_7N aufweist. Das Pikrat schmilzt bei 149 bis 150°, das Platinsalz bei 193°, das Goldsalz bei 181 bis 183°. Nach seinen Eigenschaften ist die Base β-Methylpyridin. Neben dem bei 149 bis 150° schmelzenden Pikrat konnte ein solches vom Schmelzp. 165 bis 166° isoliert werden; die aus dem Pikrat dargestellte Base gibt ein Goldsalz vom Schmelzp. 199 bis 202°. Die Bildung von γ-Methylpyridin ist daher nicht ausgeschlossen, vielleicht liegt auch ein Dihydropicolin vor. Der Mechanismus des Reaktionsverlaufes stellt einen Übergang eines pentacarbocyklischen Systems in einen stickstoffhaltigen Sechsring vor. — IV. *Isomerisierung und Aufspaltung von Suberonoxim.* Behandelt man Suberonoxim, wie oben bei Methylhexanonoxim angegeben, mit Schwefelsäure und Eisessig, so erhält man ein bei 156° (8 mm) siedendes Produkt von basischen Eigenschaften, dessen Chlorhydrat ein Platindoppelsalz bildet. Mit Phosphorsäureanhydrid liefert Suberonoxim 1. Säurenitril, 2. basische Produkte. Durch Verseifung des Nitriles wurde eine Heptylensäure, wahrscheinlich mit normaler Kette erhalten. Die basischen Produkte zeigten Pyridingeruch. — V. *Überführung von Methylheptylenketon (Thujaketon), $C_9H_{16}O$, in eine Pyridinbase.* Dem Thujaketon kommt nach Tiemann und Semmler die Formel



zu. Es bildet ein bei 118 bis 120° (15 mm) siedendes Oxim, das bei der Reduktion eine Base $C_9H_{17}NH_2$ vom Siedep. 78 bis 79° (26 mm) liefert; ihr Carbamid schmilzt bei 104 bis 105°. Beim Erhitzen von Thujaketonoxim mit Phosphorpentoxyd entsteht neben flüchtigen Bestandteilen eine bei 180 bis 183° siedende Base $C_9H_{15}N$ von pyridinartigem Geruch. $d_{25} = 0{,}892$. Das Pikrat zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 170°, das Platindoppelsalz schmilzt bei 179°. — VI. *Cyklische Basen aus Methylheptenon.* Die aus dem Methylheptenonoxim durch Reduktion erhaltene Base $C_8H_{15}NH_2$ bildet eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 166 bis 167°. $d = 0{,}7975$, $n_D = 1{,}44607$ (20°), $M = 42{,}47$ (berechnet für $C_8H_{15}NH_2$, $F = 42{,}03$). Das Pikrat schmilzt bei 112°, das Oxalat bei 203°, das Carbamid bei 118°, das Dichlorhydrat bei 150°, das normale Chlorhydrat ist zerfließlich und bildet ein Platindoppelsalz vom Schmelzp. 165°. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrats 1 Mol. Brom hinzu, dampft ein und setzt die Base in Freiheit, so resultiert eine neue, bei 145 bis 147° siedende Base $C_8H_{15}N$; $d = 0{,}838$, $n_D = 1{,}44104$ (20°), $M = 39{,}39$ (berechnet für $C_8H_{14}NH$, $F = 40{,}13$). Das Pikrat schmilzt bei 139°, das Oxalat bei 141°. — Die Base $C_8H_{15}NH_2$ hat die Formel $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2)CH_3$; deren Bromid, $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_2.CH_2.CH(NH_2)CH_3$, spaltet HBr ab unter Bildung einer Base der Formel:



Methylheptenonoxim und Phosphorpentoxyd geben als Hauptprodukt der Einwirkung eine pyridinartige Base vom Siedep. 183°, deren Pikrat bei 149 bis 150° unter Zersetzung schmilzt. Das Platindoppelsalz zersetzt sich vor dem Schmelzen, das Goldsalz schmilzt bei 164°. Wahrscheinlich liegt ein Dihydrocollidin vor. *Btz.*

O. Wallach. Zur Geschichte des Methylcyklohexanons[1]. — Bezugnehmend auf eine Arbeit von Klages teilt Verfasser mit, daß er zur Gewinnung dieses Ketons zwei Wege vorgeschlagen habe: 1. Spaltung des Pulegons durch Ameisensäure und 2. Spaltung des Pulegons durch Wasser im Autoclaven. Nur der zweite Weg ist zur Darstellung in größerem Maßstabe geeignet. Auch

[1]) Ber. 32, 3338—3341.

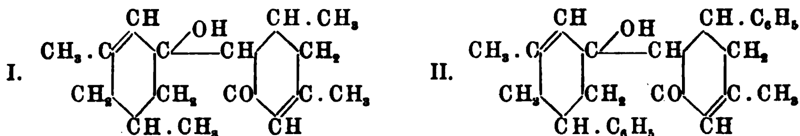
Mineralsäuren wirken aufspaltend, doch erleidet das Methylcyklohexanon leicht Kondensation zu einem bicyklischen Keton, $C_{14}H_{22}O$, addiert auch beim Schütteln mit wässeriger Salzsäure die letztere. Ähnlich kondensierend wirkt auch Schwefelsäure. Nach Verfasser siedet reines Methylcyklohexanon bei 169°, während Tiemann und Schmidt den Siedep. 164° angeben. Da Klages in seiner Arbeit die Stellung der Keton- zur Methylgruppe hat feststellen wollen, so verweist Verfasser auf seine früheren Versuche, nach denen die Konstitution des Methylcyklohexanons schon längst mit Sicherheit gegeben ist. Der erste Beweis liegt in der Überführbarkeit des Ketons in β-Methyladipinsäure durch Oxydation, der zweite Beweis in dem Abbau des Ketons zu Kresol bezw. in seiner Überführung in Bromkresol. Auch die von Klages studierte Einwirkung von PCl_5 auf das Keton sei auf Veranlassung des Verfassers schon in seinem Laboratorium untersucht. Über die Arbeiten soll ausführlicher noch zusammenhängend berichtet werden.
Tr.

W. Miller und A. Tschischkin. Aus dem Gebiet cyklischer Verbindungen. Über das Azelon[1]). — Die Verfasser wiederholen die Versuche von Mager[2]), der bei der trockenen Destillation von azelaïnsaurem Kalk zwar ein Produkt von der Zusammensetzung des Azelons erhält, welches aber bei der Oxydation nicht die zu erwartende Korksäure liefert. Die günstigsten Resultate werden erhalten bei der Destillation von gleichen Teilen Azelaïnsäure und Natronkalk in kleinen Portionen aus einer kleinen Retorte über einer leuchtenden Bunsenflamme. Die Reinigung geschieht durch Überführung ins entsprechende Oxim. Die Fraktionen unterhalb 200° geben bei der Oxydation Suberinsäure, während die Oxydationsprodukte der höheren Fraktionen —215° Korksäure enthalten. Somit liegt der Siedepunkt des *Azelons* etwa bei 205°, was mit demjenigen der Homologen gut übereinstimmt. Mit $NaHSO_3$ gibt es kristallinische Verbindungen. In den niedrigsiedenden Produkten konnten keine aromatischen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die gasförmigen Produkte werden zum Teil von Brom absorbiert und läßt sich neben Äthylen- und Propylenbromid hauptsächlich das kristallinische Erythrenbromid, $CH_2Br.CHBr.CHBrCH_2Br$, nachweisen. Der Versuch der Darstellung des Azelons nach Dieckmann[3]) führt zu einem negativen Resultat.
Lj.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 414—421. — [2]) Ann. Chem. **275**, 363; JB. f. 1893, S. 831. — [3]) Ber. 27, 102; JB. f. 1894, S. 940.

E. Knoevenagel und E. Reinecke. Über Polymerisierung hydroaromatischer Ketone[1]). — β-Methylamidocrotonester (aus Methylamin und Acetessigester) und Äthylidenacetessigester[2]) liefern beim Mischen gleicher Moleküle den *β-Methylamidocrotonester-äthylidenacetessigester*, $C_{15}H_{25}O_5N = CH_3NH.C(CH_3):C(COOC_2H_5)CH.(CH_3).CH(COOC_2H_5).COCH_3$. Prismatische Kristalle. Schmelzp. 103 bis 104°. Erhitzt man diesen Körper mit 70 proz. Kalilauge zwei bis drei Stunden am Rückflußkühler, so erhält man *Dimethylcyklohexenon* (Nadeln, Schmelzp. 113°), dessen Molekulargewichtsbestimmung zur doppelten Formel $C_{16}H_{24}O_2$ führte (Formel I).

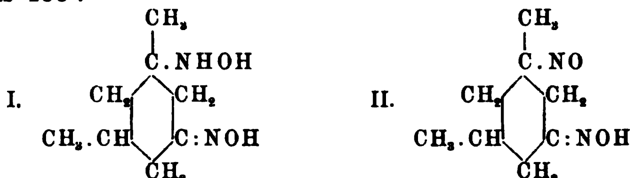


Derselbe Körper konnte auch durch Einwirkung von 70 proz. KOH auf Äthylidenbisacetessigester, ferner auf Dimethyl-1.3-dicarboxäthyl-2.4-cyklohexenon sowie auf Dimethyl-1.3-cyklohexenon erhalten werden. Er siedet bei 758 mm bei 258 bis 262°, bei 11 mm bei 185 bis 188°. Aus Benzol kristallisiert er in guten Kristallen, in HCl löst er sich mit goldgelber Farbe und ist durch Wasser daraus wieder abscheidbar. Alkalisches Permanganat reduziert er. Dieses dimere Dimethylcyklohexenon bildet mit Hydroxylamin ein *Oxim*, $C_{16}H_{25}O_2N$ oder $C_{16}H_{23}ON$. Schmelzp. 197°; das *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{30}N_2O$ oder $C_{22}H_{28}N_2$, schmilzt bei 202 bis 204°, das *Semicarbazid* bei 212°. Versuche der Wasserabspaltung oder Nachweis der Alkoholnatur mißlangen bei diesem dimeren Dimethylcyklohexenon. Aus Benzylidenbisacetessigester sowie Methyl-1-phenyl-3-cyklohexenon-5 konnte durch Einwirkung von 70 proz. Kalilauge ein *dimeres Methylphenylcyklohexenon*, $C_{26}H_{28}O_2$ (Formel II) erhalten werden. Kristalle. Schmelzp. 159°. Das *Oxim*, $C_{26}H_{29}O_2N$ oder $C_{26}H_{27}ON$, schmilzt bei 207°, das *Phenylhydrazon*, $C_{32}H_{34}ON_2$ oder $C_{32}H_{32}N_2$, bei 250 bis 251°. Auch Methyl-1-isopropylphenyl-3-cyklohexenon-5 scheint durch 70 proz. KOH in ein dimeres Produkt $C_{32}H_{40}O_2$ verwandelt zu werden, das analog dem vorigen Produkte konstituiert ist und bei 175° schmelzende Kristalle bildet. *Tr.*

C. Harries und J. Matfus. Über die Oxaminooxime einiger Cyklohexenone[3]). — Das *Oxaminooxim des 3.5-Dimethyl-Δ²-cyklo-*

[1]) Ber. 32, 418—428. — [2]) Ber. 31, 735; JB. f. 1898, S. 1819. — [3]) Ber. 32, 1340—1342; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1935.

hexenons, $C_8H_{16}N_2O_2$ (Formel I), erhält man, wenn man Dimethylcyklohexenon mit 2 Mol. Hydroxylamin (Chlorhydrat + Natriummethylat) versetzt und stehen läßt. Schöne Nadeln. Schmelzp. 155 bis 158°.



Kann aus heißem Wasser umkristallisirt werden, ist in verdünnten Säuren und Alkalien löslich. Oxydationsmittel färben die wässerige Lösung blau unter Bildung des Nitrosokörpers. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Zerfall in Dimethylcyklohexenonoxim und Hydroxylamin ein. Behandelt man das in Methylalkohol gelöste Oxaminoxim in der Siedehitze mit HgO, so scheidet sich aus der blauen Flüssigkeit beim Erkalten das *Nitrosodimethylcyklohexanonoxim*, $C_8H_{14}N_2O_2$ (Formel II), ab. Den Nitrosokörper reinigt man durch Auskochen mit Petroläther und wäscht mit wenig Methylalkohol nach, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Die Substanz färbt sich bei 102° blau und zersetzt sich bei 125°. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure vermutlich in Dimethylcyklohexenonoxim übergeführt. *3-Methyl-5-phenyl-Δ^2-cyklohexenonoxaminoxim*, $C_{13}H_{18}N_2O_2$, wird analog der Dimethylverbindung bereitet. Farblose Prismen, die beim langsamen Erhitzen bei 151 bis 152°, bei schnellem Erhitzen bei 165° schmelzen. *3-Methyl-5-isopropyl-Δ^2-cyklohexenonoxaminoxim* (m-Campher-Oxaminooxim), $C_{10}H_{20}N_2O_2$. Schöne prismatische Nadeln (aus Benzol), die bei 105° schmelzen. Bildet beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein öliges Oxim. Versuche der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isoacetophoron und Camphenon sind noch nicht abgeschlossen. Nach der Bredtschen Campherformel würde nach Angeli das Camphenon ein α,β-ungesättigtes Keton darstellen. Verfasser konnten jedoch kein Oxaminooxim daraus herstellen. *Tr.*

C. Harries und F. Mayrhofer. Über das Oxaminocarvoxim und seine Überführung in Dihydrocarvyldiamin[1]). — Werden 100 g Carvol mit freiem Hydroxylamin (aus 92,66 g Chlorhydrat und einem aus 30,6 g Natrium gewonnenen Methylalkoholat dar-

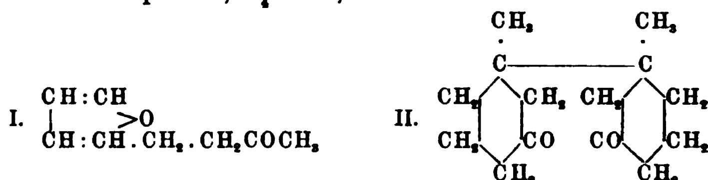
[1]) Ber. 32, 1345—1352.

gestellt) acht Tage lang in 1300 ccm Methylalkohol stehen gelassen, darauf der Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther und einer Lösung von 50,8 g wasserfreier Oxalsäure in 500 ccm Äther behandelt, so erhält man in einer Ausbeute von 170 g das *Oxalat des Oxaminocarvoxims*. Durch vorsichtiges Behandeln mit Kaliumcarbonat kann man die Basis frei machen. Der Schmelzpunkt ist unscharf zwischen 60 bis 65°; einmal wurde ein Präparat vom Schmelzp. 83 bis 84° erhalten. Die Basis ist außerordentlich leicht löslich, läßt sich in kleinen Mengen bei 6 bis 7 mm Druck und 190° destillieren und reduziert Fehlingsche Lösung. Die *Dibenzoylverbindung*, $C_{10}H_{16}N_2O_2[COC_6H_5]_2$, schmilzt bei 171 bis 172°. Die *Diphenylcyanatverbindung*, $C_{10}H_{16}N_2O_2(CONHC_6H_5)_2$, sintert bei 80°, schmilzt bei 96 bis 97°. Die *Phenylsenfölverbindung* schmilzt bei 142 bis 143°. Ein *Dihydroxylaminderivat*, welches Wallach und Schrader[1]) bereits in den Händen gehabt haben, erweist sich als ein Gemenge von Körpern welche durch Oxydation des wahren Oxaminocarvoxims durch den Luftsauerstoff entstanden sind, und zwar bildet sich dabei erstens ein *Dioxim* vom Schmelzp. 193 bis 194°, dessen *Dibenzoylverbindung*, $C_{10}H_{14}(NOCOC_6H_5)_2$, bei 118 bis 120° schmilzt, zweitens ein Körper vom Schmelzp. 153 bis 155° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}N_2O_2$; durch Reduktion des Oxaminocarvoxims mit Natrium und Alkohol wird *Dihydrocarvyldiamin*, $C_{10}H_{20}N_2$, als ein bei 115 bis 125° (10 mm) siedendes Öl gewonnen, das über das Oxalat gereinigt werden kann. Die freie Basis ist eine wasserhelle, farblose Flüssigkeit, welche bei gewöhnlichem Druck von 258 bis 260°, bei 10 mm von 122 bis 123° siedet. Es werden beschrieben das *Dichlorhydrat*, das *Chloroplatinat*, das *Pikrat* und die bei 275 bis 276° schmelzende *Dibenzoylverbindung*. Mit Phenylcyanat erhält man den *Diphenyldihydrocarvyldiamindiharnstoff*, $C_{10}H_{16}(NHCONHC_6H_5)_2$, Schmelzp. 214 bis 216°. Der entsprechende *Thioharnstoff*, aus Phenylsenföl und der Base erhalten, schmilzt bei 179 bis 180°. Durch trockene Destillation des Dihydrocarvyldiaminchlorhydrats gewinnt man neben Cymol einen Kohlenwasserstoff, dessen Untersuchung noch aussteht. *Btz.*

C. Harries und Friedrich Kaiser. Zur Kenntnis der Reduktion α,β-ungesättigter Ketone[2]). — Furfuralaceton gibt bei der Reduktion α-Furylbutanon-3 und 4.5-Di-α-furyloktandion-2.7. Das *α-Furylbutanon*, $C_8H_{10}O_2$ (Formel I), entsteht in einer Ausbeute von 40 Proz. bei der Reduktion des Furfuralacetons mit

[1]) Ann. Chem. 279, 368; JB. f. 1894, S. 1765. — [2]) Ber. 32, 1320—1326.

Natriumamalgam und Essigsäure. Farbloses Öl von obstartigem Geruch. Siedep. 203°, $d_4^{19} = 1,0361$.



Die *Natriumbisulfitverbindung*, $C_8H_{11}O_5SNa$, bildet fettglänzende, weiße Blättchen, das *Semicarbazon*, $C_9H_{13}N_3O_2$, kleine, schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzp. 143°, das *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{14}H_{15}N_2OBr$, goldgelbe, flache Prismen. Schmelzp. 103 bis 104°. Oxim und Phenylhydrazon sind Öle. Die Umwandlung von α-Furylbutanon mit ganz verdünnter methylalkoholischer HCl, die eine Aufspaltung zu einem Dimethylacetal eines Diketoaldehydes bewirken sollte, verlief nicht befriedigend. *4.5-Di-α-furyloktandion-2.7*, $C_{16}H_{18}O_4 = [C_4H_3O.CH.CH_2.COCH_3]_2$, läßt sich aus den Reduktionsprodukten nach der früher [1]) schon beschriebenen Methode isolieren. Centimeterlange, wasserklare Säulen (aus Benzol). Schmelzp. 123 bis 124°. Sein *Diphenylhydrazon*, $C_{28}H_{30}N_4O_2$, bildet büschelförmig gruppierte Blättchen vom Schmelzp. 181 bis 183°. In einer früheren Mitteilung [2]) ist ein *Produkt* (Formel II) erwähnt, das durch Reduktion des Methylcyklohexenons mit Natriumamalgam in saurer Lösung dargestellt wurde. Sein *Diphenylhydrazon*, $C_{26}H_{34}N_4$, bildet zu Büscheln gruppierte, lanzettförmige Blättchen, deren Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen bei 210° liegt. Das *Semicarbazon* besteht aus farblosen, schlecht ausgebildeten Kriställchen, die bei 248 bis 250° unter Zersetzung schmelzen. Aus 3.5-Dimethyl-Δ^2-cyklohexenon erhält man bei der Reduktion eine *Verbindung* $C_{16}H_{26}O_2$. Prismatische Tafeln, die bei 165° schon erweichen und bei 175° schmelzen. Das *p-Bromphenylhydrazon* schmilzt bei 215 bis 220°. Reduziert man Carvon in schwach essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam (2,5 proz.), so entstehen nur Spuren von Dihydrocarvon, dagegen bildet sich quantitativ ein Gemenge dimolekularer Produkte. Aus diesem scheiden sich etwa 10 Proz. eines Ketons ab, das mit Wallachs *Dicarvelon*, $C_{20}H_{30}O_2$ (Schmelzp. 148 bis 149°), identisch zu sein scheint. Für das *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{30}(N_2H.C_6H_5)_2$, fanden Verfasser den Schmelzp. 271°, während Wallach

[1]) Ber. 29, 383; JB. f. 1896, S. 1404. — [2]) Ber. 31, 1806; JB. f. 1898, S. 1935.

und Löhr hierfür den Schmelzp. 215° angeben. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam liefert im wesentlichen die gleichen Resultate. *Dicarvelol*, $C_{20}H_{34}O_2 = (C_{10}H_{16}OH)_2$, entsteht, wenn man Dicarvelon oder das bei 246° siedende Rohprodukt in absolut alkoholischer Lösung bei Siedehitze mit metallischem Natrium reduziert. Das vom Alkohol befreite, mit Wasser geschüttelte und mit Essigsäure genau neutralisierte Reaktionsprodukt lieferte ein Öl, das bei 232 bis 236° bei 12 mm überging und aus Benzol sternförmig gruppierte Prismen ergab. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf. Es sintert bei 171 bis 172°, ist aber völlig erst bei 185° geschmolzen. Einmal wurden auch härtere Nadeln vom Schmelzp. 203 bis 205° erhalten. Sein *Dihydrobromid*, $C_{20}H_{36}O_2Br_2$, bildet ein weißes, sandiges, bei 226° schmelzendes Pulver. Behandelt man das bei 185° schmelzende Produkt in der Wärme mit P_2O_5, so entsteht neben einer Flüssigkeit, die vielleicht aus Cymol besteht, ein Öl, das bei 169 bis 171° bei 11 mm Druck übergeht. Dieses *Biscarven*, $C_{20}H_{30}$, gibt in Eisessig mit Bromeisessig eine dunkelviolette Färbung. Sein Hydrobromid ist ölig. Bei der Reduktion von Carvenon erhielten Verfasser einen Sirup, dessen Siedep. 180 bis 190° bei 10 mm beträgt. Das sich langsam daraus abscheidende kristallinische Produkt ist noch nicht näher untersucht. *Tr.*

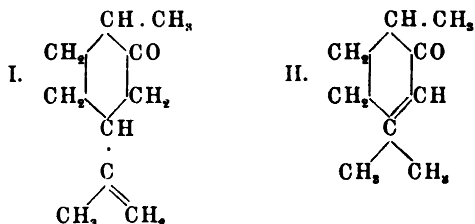
Edward Kremers. Die quantitative Bestimmung von Carvon in flüchtigen Ölen. (Bearbeitet von J. W. Alden und S. Nolte[1]). — Mit dem von Kremers und Schneider empfohlenen Verfahren erhielten Verfasser befriedigende Resultate. Um das Carvoxim vor dem Wägen völlig zu trocknen, muß man eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzen. Je nach der Öffnung des Wasserbades verflüchtigt sich hierbei mehr oder weniger Carvoxim. Bei 5 g Substanz und 35 mm Wasserbadöffnung betrug der durchschnittliche Verlust 0,0650 g, bei 43 mm = 0,1022 g, bei 65 mm = 0,151 g. Dieser Verlust muß bei der Berechnung Berücksichtigung finden. Ein bloßes Trocknen des Carvoxims an der Luft ist nicht ausreichend. Im Destillationswasser ist Carvoxim in geringer Menge gelöst. Um das Carvon mit der Oximierungsflüssigkeit ins Oxim zu verwandeln, genügt 15 Minuten langes Erhitzen. *Tr.*

August Klages. Umlagerungen in der Reihe des Carvons[2]). — Beim Carvon nimmt man gewöhnlich eine Äthylenbindung im

---

[1]) Pharm. Arch. 2, 81—91; Ref. Chem. Centr. 70, II, 206. — [2]) Ber. 32, 1516—1521.

Kern, eine andere in der Stellung 8.9 der Seitenkette an. Verfasser hat sich nun zur Aufgabe gemacht, die Umwandlung des Carvons in Carvacrol zu studieren, da diese Umwandlung eine Wanderung der doppelten Bindung der Seitenkette in den Kern zur Voraussetzung hat. Es sollte ermittelt werden, ob dies etwa über die 4.8-Bindung geschehe und ob sich nicht ein Zwischenprodukt fassen lassen würde, das die 4.8-Bindung enthielte. Eine solche Bindung würde ein blau gefärbtes Nitrosat liefern. Die Umlagerung des Carvons in Carvacrol führte Verfasser aus, indem er das Keton mit dem gleichen Gewichte Ameisensäure ($D = 1{,}2$) mehrere Stunden kochte. Die Umwandlung erfolgte glatt ohne Zwischenprodukte. Es wird an dieser Stelle vom Verfasser auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß Carvacrol sowie auch Thymol aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtig sind. Löst man Carvacrol in der vierfachen Menge bei 0° gesättigter alkoholischer Salzsäure und fügt zu der mit Eis gekühlten Lösung Natriumnitrit, so erhält man *Nitrosocarvacrol* in gelblichen Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp. 153°. Das analog dargestellte *Nitrosothymol* schmilzt bei 161 bis 162°. Auch *Dihydrocarvon*, welches die doppelte Bindung in der Seitenkette enthält (Formel I), geht durch Schwefelsäure oder Kochen mit Ameisensäure in *Carvenon* über (Formel II), welches die doppelte Bindung im Kern enthält. Die Umwandlung mit Ameisensäure verläuft quantitativ. Hierdurch ist die Darstellung des Carvomenthons wesentlich vereinfacht.

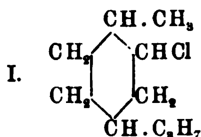


Es scheint, als wenn die Wanderung der doppelten Bindung in den Kern durch Aufspaltung eines intermediär gebildeten Trimethylenringes erfolge. Beim Übergang von Carvon zum Carvacrol wäre dann die Bildung eines Zwischenproduktes wie Eucarvon bezw. ein Isomeres davon anzunehmen. *Tr.*

August Klages und A. Kraith. Untersuchungen in der Carvonreihe[1]). — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid

[1]) Ber. 32, 2550—2563.

auf Tetrahydrocarveol erhielten Verfasser das *2-Chlorhexahydrocymol*, $C_{10}H_{19}Cl$ (Formel I). Öl. Siedep. 85° bei 20 mm.

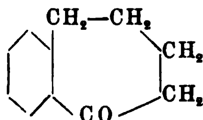


Durch Abspaltung von HCl geht es in Carvomenthen über. Als Carvomenthon (Siedep. 222 bis 224°), das man aus Carvomenthol durch Oxydation mittels CrO_3 erhält, mit PCl_5 behandelt wurde, entstand *2-Chlor-Δ¹-Terpen* (2-Chlortetrahydrocymol), $C_{10}H_{17}Cl$. Siedep. 210 bis 211°. Das Chloratom in dem genannten Chloride ist durch die Acetylgruppe nicht austauschbar, während HCl daraus schon mit 90 proz. H_2SO_4 abgespalten wird. Wird es in Petrolätherlösung unter Eiskühlung mit Brom behandelt, so erhält man *Monobrom-2-chlortetrahydrocymol*, $C_{10}H_{16}BrCl$. Schweres Öl. Erhitzt man das Monobromid mit dem doppelten Volumen Chinolin einige Minuten zum Sieden, so gelangt man zum *2-Chlordihydrocymol*, $C_{10}H_{15}Cl$ (2-Chlorterpadiën). Farbloses Öl. Siedep. 210 bis 212°. Durch weitere Einwirkung von Brom entsteht hieraus *Monobrom-2-Chlordihydrocymol*, $C_{10}H_{14}BrCl$, als braunes Öl, das, mit Chinolin behandelt, das *2-Chlorcymol*, $C_{10}H_{13}Cl$, lieferte. Dieses bildet ein farbloses Öl vom Siedep. 215 bis 216° und wurde durch einige Derivate noch näher identifiziert. Beim Abbau von 20 g Tetrahydrocarvon waren 7 g 2-Chlorcymol entstanden. Besonders leicht gelingt die Überführung von Carvon in 2-Chlor- und 2-Bromcymol und eignet sich dieser Weg zur Darstellung halogenierter Cymole. Carvon und PCl_5 geben ein *Dichlorid des Carvons*, $C_{10}H_{14}Cl_2$, als schweres Öl. Dieses Dichlorid hat vermutlich nicht die normale Zusammensetzung, da es mit H_2SO_4 kein Carvon gibt und mit Hydroxylamin kein Oxim bildet. Destilliert man das Dichlorid mit Chinolin, so entsteht *2-Chlorcymol*. Man kann auch aus Carvon direkt mit PCl_5 das 2-Chlorcymol darstellen, da das hierbei gebildete Dichlorid in der Wärme leicht HCl abspaltet. Analog gewinnt man aus Carvon und PBr_5 das *2-Bromcymol*, $C_{10}H_{13}Br$, das durch sein *Sulfonamid*, $C_{10}H_{12}Br.SO_2NH_2$ (Schmelzp. 188 bis 189°), sowie seinen Siedepunkt (233°) identifiziert wurde. Aus Carvon und Jodphosphor konnte Jodcymol nicht gewonnen werden. In dem Eucarvon wird der Trimethylenring mit großer Leichtigkeit aufgespalten, mit PCl_5 liefert es 2-Chlorcymol. Carvenon gibt mit PCl_5 direkt das *2-Chlor-Δ¹·³-terpadiën*, $C_{10}H_{15}Cl$, als farbloses Öl vom Siedep.

207 bis 208°. Das genannte Chlorid wird durch Schwefelsäure (90 Proz.) in Carvenon zurückverwandelt. Bei Einwirkung von Brom auf 2-Chlorterpadiën entsteht *Monobrom-2-chlorterpadiën*, $C_{10}H_{14}ClBr$, als Öl, das beim Destillieren mit Chinolin 2-Chlorcymol liefert. Auch Dihydrocarvon läßt sich leicht in 2-Chlorcymol überführen. Aus Dihydrocarvon und PCl_5 entsteht das *Chlorid des Dihydrocarvons*, $C_{10}H_{15}Cl$, vom Siedep. 208°. Es ist wahrscheinlich ein $\Delta^{1\cdot 8}$-2-Chlorterpadiën, mit Schwefelsäure gibt es Carvenon. Dihydroeucarvon läßt sich nicht in 2-Chlorcymol verwandeln. *Dihydroeucarveol*, $C_{10}H_{18}O$, Siedep. 216°, entsteht aus Eucarvon durch Reduktion mit Natrium und Alkohol. Das *Acetat*, $C_{12}H_{20}O_2$, siedet bei 223 bis 224°, das Chlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, bei 85° bei 20 mm. *Dihydroeucarvon*, $C_{10}H_{16}O$, Siedep. 202 bis 203°, gibt mit PCl_5 ein *Chlorid*, $C_{10}H_{15}Cl$, vom Siedep. 92 bis 93° bei 18 mm. Hieraus entsteht mit Brom ein Bromid, das mit Chinolin ein *Chlorid*, $C_{10}H_{13}Cl$, liefert, in dem aber kein 2-Chlorcymol vorliegt. *Tr.*

Jacob Wilhelm Krauth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Dihydroionon und seinen Homologen. [D. R.-P. Nr. 105796][1]. — Der nach Patent Nr. 103658[2]) erhältliche Aldehyd gibt durch Kondensation mit Ketonen der Formel CH_3 .CO.R. bei Gegenwart alkalischer Agenzien *Dihydroionon und dessen Homologe.* Die Kondensation wird am besten in alkoholischer Lösung vorgenommen. *Sd.*

F. Stanley Kipping und L. Hall. Synthese des Phenoketoheptamethylens[3]). — Durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylvalerylchlorid, $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$, erhielten Verfasser unter HCl-Abspaltung ein Keton von der Formel $C_{11}H_{12}O$, das mit aller Wahrscheinlichkeit ein Phenoketoheptamethylen darstellt und durch eine intramolekulare Kondensation gebildet ist. Das *Phenoketoheptamethylen*, $C_{11}H_{12}O$,

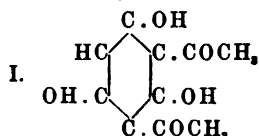


ist eine farblose, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdampf flüchtig ist. Das *Semicarbazon des Phenoketoheptamethylens*, $C_{12}H_{15}N_3O$, bildet glänzende Platten, Schmelzp. 219° und wird durch verdünnte Schwefelsäure in obiges Keton zurückverwandelt. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. 20, 940. — [2]) Daselbst, S. 519. — [3]) Chem. News 80, 31.

M. Nencki. Über organische Synthesen mittels Eisenchlorid[1]). — Verfasser suchte aufzuklären, nach welchem chemischen Mechanismus die Synthesen mittels Eisenchlorid bewirkt werden und worin ein Unterschied zwischen Eisenchlorid und Aluminiumchlorid besteht. Gibt man zu einem Gemisch von Benzol (18 g) und Benzoylchlorid (32 g) in kleinen Anteilen trockenes, sublimiertes Eisenchlorid (7 g), so entsteht eine gelbbraune, kristallinische Masse, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen, der Formel $C_{38}H_{25}Cl_{10}Fe_3O_3$ entspricht. Die Kristalle sind sehr hygroskopisch, in Alkohol, Äther leicht löslich, durch Wasser werden sie unter Bildung von Benzophenon und Benzoësäure zersetzt. Demnach würde die obige komplexe Verbindung der Formel $(C_6H_5COC_6H_5 . FeCl_3)_2C_6H_5COCl . FeCl_3$ entsprechen. Die Wirkung des $FeCl_3$ und die Entstehung von Benzophenon bezw. anderer Ketone läßt sich in folgender Weise erklären: I. $RCOCl + FeCl_3 = R . CO . Cl . FeCl_3$; II. $R . CO|Cl| . FeCl_3 + |H|C_6H_5 = R . COC_6H_5 . FeCl_3 + HCl$; III. $2 R . CO . C_6H_5 . FeCl_3 + R . CO . Cl . FeCl_3 = (R . CO . C_6H_5 . FeCl_3)_2 R . CO . Cl . FeCl_3$. Bekanntlich hat Gustavson erst die Erklärung der Friedel-Craftsschen Reaktion gegeben. Dem Aluminiumchlorid analog verhält sich demnach das Eisenchlorid. Verfasser bespricht hierauf die Wirkung des Eisenchlorids. In Phenol sowie dessen einatomige Substitutionsprodukte läßt sich mittels $FeCl_3$ nur *ein* Säure- bezw. Alkylradikal einführen, während zwei- und dreiatomige Phenole stets Disubstitutionsprodukte bilden. Auch Phloroglucin gibt mit Acetylchlorid und $FeCl_3$ ein Diketon. Läßt man die erwähnten Körper aufeinander einwirken, so erhält man wahrscheinlich ein Gemisch des Monoacetyl- und Diacetylesters des C-Diacetophloroglucins. Beim Verseifen dieses kristallinischen Gemenges mit 70 proz. Schwefelsäure erhält man das *C-Diacetophloroglucin*, $C_8H_{10}O_5 = C_6H_4O_3(COCH_3)_2$ (Formel I), in gelblich gefärbten Nadeln.



Mit Phenylhydrazin bezw. Hydroxylamin liefert das C-Diacetophloroglucin ein Pyrazolin bezw. ein Isoazolderivat. In Wasser ist obiges Keton nur wenig löslich, mit Eisen gebeizte Baumwolle wird dadurch rosarot gefärbt. Nur 2 bis 3 Proz. des angewandten

[1]) Ber. 32, 2414—2419.

Phloroglucins lassen sich mit $FeCl_3$ in das Keton verwandeln. Bei Phenolen wird bei Einwirkung organischer Chloride und $FeCl_3$ zuweilen auch der Hydroxylwasserstoff substituiert. So gibt tertiäres Butylchlorid mit Resorcin den Butyläther des Dibutylresorcins, mit $AlCl_3$ entsteht nur das Dibutylresorcin. Bei Synthesen mit $FeCl_3$ ist auch die chlorierende und die oxydierende Wirkung dieses Körpers zu berücksichtigen. *Tr.*

N. Meissel. Synthesen einiger organischer Verbindungen mittels Eisenchlorid [1]). — Diese Arbeit ist eine Fortsetzung der Versuche von Nencki und Stöber [2]). Aus m-Xylol, Acetylchlorid und $FeCl_3$ entsteht *Dimethylacetophenon*, $C_{10}H_{12}O$, farblose, ölige Flüssigkeit. Siedep. 227 bis 228°. Nebenbei entstand in geringer Menge die *o-p-Xylylsäure*, $C_9H_{10}O_2$. Schmelzp. 122°. Die Ausbeute an Dimethylacetophenon läßt sich, wenn man CS_2 als Verdünnungsmittel anwendet, bis auf 75 Proz. erhöhen. Das *Dimethylbenzophenon* erhält man in einer Ausbeute von über 70 Proz. aus m-Xylol, Benzoylchlorid und $FeCl_3$. Acetylchlorid, Cymol und $FeCl_3$ in CS_2 geben *Cymolacetophenon*, $C_{12}H_{16}O = CH_3 . C_6H_3 (COCH_3)CH(CH_3)_2$. Schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedep. 240 bis 242°, spez. Gew. 0,9715 bei 15°. Die Einwirkung von $FeCl_3$ auf p-Xylol und tertiäres Butylchlorid führte zu einem Zersetzungsprodukt des Xylols. Hingegen liefert tertiäres p-Butyltoluol mit Acetylchlorid und $FeCl_3$ das *tertiäre Butylmethylacetophenon*, $C_{13}H_{18}O$. Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Siedep. 240 bis 245°. Ausbeute 72 Proz. Läßt man CCl_4 auf Benzol bei Gegenwart von $FeCl_3$ einwirken, so entsteht das Chlorid des Triphenylmethans, das mit Wasser in *Triphenylcarbinol* übergeht. Ausbeute 75 Proz. Benzol, Chloroform und $FeCl_3$ liefern neben wenig Benzaldehyd ein Gemisch von Triphenylmethan und Triphenylcarbinol. Chlorkohlensäureisoamylester, Phenol und $FeCl_3$ geben *p-Isoamylphenol*, $C_{11}H_{16}O$ (Schmelzp. 93 bis 94°). Analog, jedoch in geringerer Ausbeute läßt sich so auch *p-Äthylphenol* darstellen. *Tr.*

F. J. Pond, O. P. Maxwell und G. M. Norman. Die Einwirkung von Natriummethylat auf Dibromide von Propenylverbindungen und von ungesättigten Ketonen [3]). — *Isoapioldibromid*, $C_{12}H_{14}O_4Br_2 = C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)(CHBr.CHBr.CH_3)$, aus Isoapiol und Brom erhalten, bildet aus Petroläther weiße Kristalle (Schmelzp. 70 bis 72°), die durch warmen Alkohol zersetzt werden.

[1]) Ber. 32, 2419—2423. — [2]) Ber. 30, 1768; JB. f. 1897, S. 2133. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 955—967.

Behandelt man das Dibromid mit Natriummethylat und kocht dann den entstandenen ungesättigten Äther mit Salzsäure, so erhält man das *Keton*, $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)CO \, . \, CH_2CH_3$. Weiße Prismen vom Schmelzp. 95,5°. Das *Oxim* des Ketons bildet weiße Nadeln vom Schmelzp. 124° und gibt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure das reine Keton zurück. Bei der Reduktion des Ketons in alkoholischer Lösung mit Natrium scheint der *Alkohol*, $C_{12}H_{16}O_5$ (Schmelzp. 88 bis 89°), zu entstehen. Das nach der Methode von Cahours und Wassermann bereitete *Propyleugenol* bildet ein Öl vom Siedep. 270,5°, spez. Gew. 1,0032 bei 15°. Erhitzt man Propyleugenol in alkoholischer Lösung mit KOH auf dem Wasserbade, so entsteht *Propylisoeugenol*, $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_7)CH{=}CH.CH_3$. Schöne, weiße Prismen. Schmelzp. 53 bis 54°, Siedep. 280 bis 281°. *Propylisoeugenoldibromid*, $C_{13}H_{18}O_2Br_2 = C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_7)(CHBr.CHBr.CH_3)$, erhält man durch Einwirkung der theoretischen Brommenge auf die ätherische Lösung vom Propylisoeugenol. Weiße Kristalle (Schmelzp. 53 bis 54°), die nicht ohne Zersetzung sich umkristallisieren lassen. Aus dem Dibromid gewinnt man durch Erhitzen mit Natriummethylat und Kochen mit Salzsäure das *Keton*, $C_{13}H_{18}K_3 = C_6H_3(OCH_3)(OC_3H_7)CO.CH_2.CH_3$, in glänzenden Prismen, die bei 63 bis 64° schmelzen und mit geringer Zersetzung bei 284 bis 287° sieden. *Oxim*, $C_{13}H_{19}NO_3$. Große Kristalle. Schmelzp. 114°. Benzylidenacetophenon, $C_6H_5CH{=}CH.CO.C_6H_5$ (Schmelzp. 57°), liefert mit Brom das *Benzylidenacetophenondibromid*, $C_{15}H_{12}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$. Weiße Prismen. Schmelzp. 156°. Wird das Dibromid analog den obigen Bromiden behandelt, so gelangt man zum *Dibenzoylmethan*, $C_6H_5COCH_2COC_6H_5$ (Schmelzp. 80,5°), das bereits bekannt ist. Das hieraus dargestellte gleichfalls bekannte Dibenzoyldibrommethan, $C_{15}H_{10}Br_2O_2$, bildet weiße, bei 95° schmelzende Kristalle. *Anisylidenacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2 = (CH_3O)C_6H_4.CH{:}CH.COC_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von NaOH auf eine alkoholische Lösung von Anisaldehyd und Acetophenon. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 77 bis 78°. *Anisylidenacetophenondibromid*, $C_{16}H_{14}O_2Br_2$. Kleine, weiße Prismen (aus Methylalkohol). Schmelzp. 140 bis 141°. Mit Natriummethylat und Salzsäure nacheinander behandelt, gibt das Bromid das *1.3-Diketon*, $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_4(OCH_3)CO.CH_2.CO.C_6H_5$. Weiße Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp. 131 bis 132°. Dieses *Anisoylbenzoylmethan* gibt mit Brom vermutlich ein *Anisoylbenzoyldibrommethan*, $C_{16}H_{12}O_3Br_2$. Weiße Prismen. Schmelzp. 127 bis 128°. Aus *Piperonalacetophenondibromid* erhielten Verfasser mit Natrium-

methylat und mit Salzsäure eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung vom Schmelzp. 86,5°. *Tr.*

Franz Kunckell in Rostok i. M. Verfahren zur Darstellung von aromatischen Amidoketonen. [D. R.-P. Nr. 105199][1]). — Die Acetylderivate aromatischer Amine werden mit Säurehalogeniden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behandelt und die entstehenden *Acetyl-Amidoketone* durch Erhitzen mit Säuren gespalten. *Sd.*

August Klages. Über die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern. I. A. Klages und G. Lickroth. Das Verhalten des Ketonrestes und der Carboxylgruppe[2]). — In einer früheren Arbeit[3]) ist über Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure berichtet worden. Diese gut kristallisierenden Verbindungen bilden sich ziemlich allgemein und lassen in ganz eigenartiger Weise eine Spaltung der Ketone zu. Eine *Doppelverbindung von Arsensäure mit Acetophenon* bildet sich leicht, wenn man die alkoholische Lösung der Komponenten im Vakuum verdunstet, oder feste Arsensäure in Acetophenon auflöst. Die Substanz scheint trotz des konstanten Schmelzpunktes (96°) nicht einheitlich zu sein. Kocht man Acetophenon mit Phosphorsäure, so konnte Benzol als Verseifungsprodukt nicht nachgewiesen werden. In ätherischer Lösung wird obige Doppelverbindung durch Anilin zersetzt unter Bildung von Anilinphosphat, $(C_6H_5NH_2)_2 + H_3PO_4$ (Schmelzp. 180°). *Propionylbenzol* sowie das aus Benzol und Butyrylchlorid bereitete *Butyrylbenzol* (Siedep. 112° bei 14 mm) wurden durch Kochen mit Phosphorsäure nicht zersetzt. *p-Acetotoluol*, aus Toluol und Acetylchlorid bereitet, gibt eine gut kristallisierende *Doppelverbindung*, $C_9H_{10}O.PO_4H_3$. Schmelzp. 90°, beim Kochen mit Phosphorsäure bleibt das Keton unverändert. *p-Acetoäthylbenzol* wird beim Erhitzen mit Phosphorsäure nicht gespalten, die *Doppelverbindung* mit Phosphorsäure, $C_{10}H_{12}O.H_3PO_4$, ist sehr zerfließlich. Schmelzpunkt etwa 30°. *p-Propionyläthylbenzol*, $C_{11}H_{14}O$, aus Äthylbenzol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ bereitet, farbloses Öl von süßlichem Geruch. Siedep. 246°, wird durch H_3PO_4 nicht gespalten. *Oxim*, $C_{11}H_{15}NO$, rhombische Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp. 58 bis 59°. Die Äther der Oxyketone verbinden sich ebenfalls mit H_3PO_4, beim Erhitzen spalten sie den Ketonrest ab. *p-Acetoanisol*, aus Anisol und Acetylchlorid dargestellt. Siedep. 256°. Beim schwachen

---

[1]) Patentbl. 20, 850. — [2]) Ber. 32, 1549—1565. — [3]) Ber. 31, 1298; JB. f. 1898, S. 1948.

Erwärmen des Ketons mit sirupöser H_3PO_4 entsteht die *Doppelverbindung*, $C_9H_{10}O_2 . H_3PO_4$. Schmelzp. 86°, beim Kochen des Ketons mit H_3PO_4 tritt Ketonspaltung ein, es entstand Anisol. Die *Doppelverbindung* von *p-Acetophenetol*, $C_{10}H_{12}O_2 . H_3PO_4$, schmilzt bei 81°. Das *p-Propionylanisol* verbindet sich nicht mit H_3PO_4, beim Kochen wird die Propionylgruppe abgespalten. *m-Acetotoluol* wurde aus m-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl gewonnen. Siedep. 220°, gibt beim Kochen mit H_3PO_4 kein Toluol. *Aceto-o-xylol* gibt eine *Doppelverbindung*, $C_{10}H_{12}O . H_3PO_4$, vom Schmelzp. 97°, beim Erhitzen mit H_3PO_4 tritt Xylol nicht auf. Das *o-Acetotoluol*, aus o-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl bereitet. Siedep. 213°. Beim achtstündigen Kochen mit H_3PO_4 waren 30 Proz. Toluol entstanden. *Aceto-m-xylol*, Siedep. 125° bei 18 mm, die *Phosphorsäureverbindung*, $C_{10}H_{12}O . H_3PO_4$, schmilzt bei 104 bis 105°, beim achtstündigen Kochen des Ketons mit H_3PO_4 waren 50 Proz. m-Xylol entstanden. *Diaceto-m-xylol* gibt eine *Doppelverbindung*, $C_{12}H_{14}O_2 . H_3PO_4$, vom Schmelzp. 109°, das *p-Diacetylbenzol* hingegen die *Doppelverbindung*, $C_{10}H_{10}O_2 . 2H_3PO_4$, vom Schmelzp. 156°. *Acetyl-p-cymol* (Siedep. 244°) gibt bei achtstündigem Erhitzen mit H_3PO_4 40 Proz. Cymol. *Propionylpseudocumol*, $C_{12}H_{16}O$, Siedep. 257°, gibt eine bei 87° schmelzende *Doppelverbindung*, $C_{12}H_{16}O . H_3PO_4$. Achtstündiges Erhitzen mit H_3PO_4 gab 40 Proz. Pseudocumol. Ketone mit Di-ortho-Substituenten verbinden sich nicht mit Phosphorsäure, werden beim Erwärmen damit vollkommen in Kohlenwasserstoff und Säurerest gespalten. Es verhalten sich so *Diacetomesitylen*, *Diacetyldurol*, *Dipropionyldurol* und *Diacetotriäthylbenzol*. *Propionylpentaäthylbenzol*, $C_{19}H_{30}O$, Schmelzp. 70 bis 71°, wird quantitativ mit H_3PO_4 in Propionsäure und Pentaäthylbenzol gespalten. Das *s-Trimethyldesoxybenzoin*, $C_{17}H_{18}O = C_6H_2(CH_3)_3 . CO . CH_2C_6H_5$, wurde aus Mesitylen und Phenylessigsäurechlorid in Petroläther mit $AlCl_3$ dargestellt. Schwach gelblich gefärbtes Öl. Siedep. 204° bei 21 mm. Das Keton wird durch H_3PO_4 vollständig gespalten. Die Ketone der Benzophenonreihe (Benzophenon und o-Brombenzophenon) verbinden sich nicht mit H_3PO_4, werden auch schwieriger gespalten. *Benzoyl-m-xylol* gab bei der Spaltung 20 Proz. Xylol. Ähnlich verhalten sich Trimethylbenzophenon und *Triäthylbenzophenon*, $C_{19}H_{22}O$. Gelblich gefärbtes Öl. Siedep. 340°. *Tr.*

A. Collet. Über das Methyl-p-chlorphenylketon [1]). — Diesen von Gautier beschriebenen Körper erhält man in besserer Aus-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 68—70; vergl. auch JB. f. 1898, S. 1959.

beute, wenn man Acetylchlorid auf Chlorbenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. Das *Oxim*, $C_8H_8NOCl = C_6H_4Cl.C(NOH)CH_3$, bildet feine, farblose Nadeln vom Schmelzp. 95°. Durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Methyl-p-chlorphenylketoxim in p-Chloracetanilid (Schmelzp. 172 bis 173°) verwandelt. *Hydrazon*, $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_4Cl.C(N_2HC_6H_5)CH_3$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 114°. Bromiert man das Keton in Schwefelkohlenstoff oder Eisessiglösung unter Anwendung von 1 Mol. Brom, so entsteht das bei 96° schmelzende *Brommethyl-p-chlorphenylketon*, das bei der Oxydation die *p-Chlorphenylglyoxylsäure*, $C_6H_4Cl.CO.COOH$, liefert. Behandelt man das Keton mit 2 Mol. Brom, so entsteht *Dibrommethyl-p-chlorphenylketon*, $C_8H_5ClBr_2O = C_6H_4Cl.COCHBr_2$, in farblosen Kristallen (Schmelzp. 92,5°), das mit $KMnO_4$ p-Chlorbenzoësäure gibt. Aus dem Chlordibromketon erhält man, wenn man es mit überschüssiger Kalilauge stehen läßt, *p-Chlorphenylglycolsäure*, $C_8H_7ClO_3 = C_6H_4Cl.CHOH.COOH$. Feine Nadeln. Schmelzp. 112 bis 113°. *Tr.*

A. Collet. Über das Methyl-p-bromphenylketon[1]). — Das *Oxim* dieses Ketons, $C_8H_8NOBr = C_6H_4Br.C(NOH)CH_3$, bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 128,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, verwandelt es sich in *p-Bromacetanilid*. Wird das p-bromierte Methylphenylketon in Eisessig mit 1 Mol. Brom behandelt, so erhält man dasselbe Produkt, das bei Einwirkung von Bromacetylchlorid auf Brombenzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht. Kristalle vom Schmelzp. 109°. Das *Brommethyl-p-bromphenylketon* gibt dann, mit $KMnO_4$ oxydiert, *p-Bromphenylglyoxylsäure*, $C_6H_4Br.CO.COOH$. Bromiert man das Keton mit 2 Mol. Brom, so erhält man das *Tribrommethylphenylketon*, $C_8H_7OBr_3 = C_6H_4Br.CO.CHBr_2$, farblose Kristalle, Schmelzp. 92 bis 93°, die, mit $KMnO_4$ oxydiert, die p-Brombenzoësäure liefern. Mit überschüssiger Kalilauge liefert der Tribromkörper die *p-Bromphenylglycolsäure*, $C_6H_4Br.CHOH.COOH$, vom Schmelzp. 118°. *Tr.*

A. Collet. Einwirkung von p-Chlor- und p-Bromderivaten des Brommethylphenylketons auf Anilin[2]). — Behandelt man Brommethylphenylketon bei gewöhnlicher Temperatur mit Anilin, so entsteht ein Anilid, während bei der Siedetemperatur des Amins ein Phenylindol entsteht. Verfasser hat nun das Verhalten des Chlor- bezw. Bromderivates vom genannten Keton ge-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 67—68. — [2]) Daselbst, S. 65—67.

prüft. Erhitzt man Brommethyl-p-Chlorphenylketon mit 2 Mol. Anilin in alkoholischer Lösung eine Viertel Stunde auf dem Wasserbade, so erhält man das *Methyl-p-chlorphenylketonanilid*, $C_{14}H_{12}NOCl = C_6H_4 . Cl . COCH_2 . NHC_6H_5$, in kleinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 187 bis 188°. Trägt man hingegen das Chlorsubstitutionsprodukt des Ketons in siedendes Anilin ein und gießt das Reaktionsprodukt schließlich in angesäuertes Wasser, so entstehen graue Lamellen von *p-Chlorphenylindol*, $C_{14}H_{10}NCl = C_6H_4{<}{}^{CH}_{NH}{>}C . C_6H_4Cl$. Dasselbe bildet farblose Lamellen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 201 bis 202°. *Methyl-p-bromphenylketonanilid*, $C_{14}H_{12}NOBr$, entsteht aus Brommethyl-p-bromphenylketon und Anilin. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 119 bis 120°. Das *p-Bromphenylindol*, $C_{14}H_{12}NBr$, bildet farblose Lamellen. Schmelzp. 208 bis 209°. *Tr.*

H. Rumpel. Über die Einwirkung von Bromacetophenon auf Trimethylamin, Dimethylamin und Monomethylamin[1]). — Versetzt man eine alkoholische Lösung von Bromacetophenon mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin, so erhält man *Trimethylacetophenylammoniumbromid*, $C_{11}H_{16}NOBr = (CH_3)_3NBr . CH_2COC_6H_5$. Farblose, prismatische Kristalle, Schmelzp. 207°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. *Trimethylacetophenylammoniumchlorid*, $C_{11}H_{16}NOCl$, erhalten aus dem Bromid durch Digerieren mit Chlorsilber, aus alkoholischer Lösung durch Überschichten mit Äther in durchsichtigen, bei 202° schmelzenden Kristallen sich bildend. *Golddoppelsalz*, $C_{11}H_{16}NOCl . AuCl_3$. Nadelförmige Kristalle, Schmelzp. 180 bis 181°. *Platinsalz*, $(C_{11}H_{16}NOCl)_2PtCl_4$. Orangefarbener, kristallinischer Niederschlag, der bei 235 bis 240° unter Zersetzung schmilzt. *Quecksilberdoppelsalz*, $C_{11}H_{16}NOCl . HgCl_2$. Weiße Kristallnadeln, Schmelzp. 205°. *Kupferdoppelsalz*, $(C_{11}H_{16}NOCl)_2CuCl_2$. Gelbrote Nadeln, Schmelzp. 200 bis 201°. Mit Goldchlorid gibt das Bromid prächtige dunkelrote Blättchen, die keine konstante Zusammensetzung zeigen. Soda greift das Bromid nicht an, Natronlauge zersetzt es in Trimethylamin und Benzoësäure. Reduzierende Mittel wirken auf das Bromid nicht reduzierend, sondern spaltend. *Oxim des Trimethylacetophenylammoniumbromids*, $C_{11}H_{17}N_2OBr$, farblose Kristalle ohne scharfen Schmelzpunkt. *Oxim* des Chlorids, $C_{11}H_{17}N_2OCl$. Weißes, kristallinisches Pulver, Schmelzp. 186°. Das Goldsalz des Oxims bildet goldgelbe Blättchen, Schmelzp. 147 bis 148°, das Platinsalz Nadeln vom Schmelzp. 199 bis 201°. Das Oximchlorid gab bei

[1]) Arch. Pharm. **237**, 222—238.

der Reduktion Trimethylamin und α-Phenyläthylamin. Durch PCl_5, das in $POCl_3$ gelöst war, läßt sich das Oximchlorid umlagern und liefert das Umlagerungsprodukt höher schmelzende Platin- sowie Goldsalze. Es scheint die Oximgruppe >C=NOH in die Gruppe –CO–NH umgelagert zu sein. Bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylamin entstand *Dimethylacetophenylaminbromhydrat*, $C_{10}H_{13}NO.HBr$, Schmelzp. 184 bis 186°, neben *Dimethyldiacetophenylammoniumbromid*, $C_{18}H_{20}NO_2Br$, Schmelzp. 156°. Von den entsprechenden Chloriden wurden in beiden Fällen Gold- und Platindoppelsalze dargestellt und beschrieben. Läßt man Methylamin auf Bromacetophenon einwirken, so läßt sich aus dem Reaktionsprodukte nur das Methylacetophenylaminbromhydrat und das Methyldiacetophenylaminbromhydrat isolieren. Das *Methylacetophenylaminbromhydrat*, $C_9H_{11}NOHBr = CH_3.NH.CH_2COC_6H_5HBr$, bildet tafelförmige Kristalle (Schmelzp. 203°), das Platinsalz vom entsprechenden Chlorid blätterige Kristalle, das Goldsalz gelbe, bei 134° schmelzende Kristalle. Das *Methyldiacetophenylaminbromhydrat*, $C_{17}H_{17}NO_2.HBr$, bildet zu Büscheln gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 229 bis 230°. Das dem Chlorid entsprechende Goldsalz schmilzt bei 240°, das Platinsalz schmilzt noch nicht bei dieser Temperatur. *Tr.*

A. Collet. Über einige aromatische jodierte Ketone[1]. — Ein *ω-Jodmethylphenylketon*, $C_8H_7OJ = C_6H_5CO.CH_2J$, erhält man, wenn man ω-Chlor- bezw. Brommethylphenylketon mit einem geringen Überschuß von fein pulverisiertem Jodkalium unter häufigem Umschütteln stehen läßt oder die Mischung vorsichtig auf 45 bis 50° auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 29,5 bis 30°. Mit frisch gefälltem Bleihydroxyd erhitzt, liefert es Benzoylcarbinol, mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung den Essigester des Benzoylcarbinols (Schmelzp. 48 bis 49°). *ω-Jodmethyl-p-tolylketon*, $C_9H_9OJ = CH_3.C_6H_4.CO.CH_2J$, analog erhalten aus dem ω-Chlormethyl-p-tolylketon. Farblose Nadeln, Schmelzp. 40 bis 41°, bildet mit Kaliumacetat den bei 83° schmelzenden Essigester des p-Toluylcarbinols. *Jodäthyl-p-tolylketon*, $C_{10}H_{11}OJ = CH_3.C_6H_4.CO.CHJCH_3$. Farblose Blätter, Schmelzp. 102 bis 103°, die mit Kaliumacetat den bei 106° schmelzenden Essigester von Methyl-p-toluylcarbinol liefern. Diese Ketone werden durchs Licht zersetzt. *Tr.*

A. Lucas. Über Nitroacetophenon und Nitroaceton[2]. — Diese vom Verfasser dargestellten Verbindungen zeigen in wässeriger

[1]) Compt. rend. 128, 312—313. — [2]) Ber. 32, 600—607.

Lösung den Charakter von Isonitrosokörpern, während sie in fester Form oder wasserfreier Lösung sich wie echte Nitrokörper verhalten. *Nitroacetophenon* oder *Benzoylnitromethan*, $C_8H_7NO_3$ $= C_6H_5.CO.CH_2.NO_2 \rightleftarrows C_6H_5.CO.CH:NO.OH$. Zur Darstellung dieses Körpers wird die gut getrocknete ätherische Lösung von α-Jodacetophenon mit der berechneten Menge trockenen Silbernitrits, das mit feinem Seesand gemischt ist, im Schüttelapparat etwa 24 Stunden geschüttelt und in das ätherische Filtrat trockenes NH_3 eingeleitet, so lange die Farbe des ausgeschiedenen Salzes noch weiß bleibt. Löst man dann das Salz in Wasser, filtriert von einem unlöslichen Nebenprodukte ab und säuert das Filtrat an, so erhält man den reinen, bei 108° schmelzenden Nitrokörper. Das Nebenprodukt schmilzt bei 205° und ist nicht weiter untersucht. Aus Wasser von 30° kann man das Benzoylnitromethan in schönen Nädelchen erhalten, über 30° zersetzt sich die wässerige Lösung. Das *Natriumsalz*, $C_8H_6NO_3Na = C_6H_5.CO.CH:NO.ONa$, erhält man durch Fällen der ätherischen Lösung mit Natriumäthylat. Die wässerige Lösung des Natrium- bezw. Ammoniumsalzes ist gelb gefärbt und neutral. Die Ausbeute des Nitroacetophenons beträgt höchstens 5 Proz. Das *α-Acetophenonjodid*, $C_8H_7OJ = C_6H_5.CO.CH_2J$, erhält man durch Mischen von Jodkalium und α-Acetophenonbromid in warmer, alkoholischer Lösung und nachheriges Verdünnen mit Wasser. Schmelzp. 28°. *Nitroaceton (Acetylnitromethan)*, $C_3H_5NO_3 = CH_3.CO.CH_2.NO_2$. Entsteht, wenn man Jodaceton in ätherischer Lösung bei 0° mit einem Gemisch von Silbernitrit und Sand schüttelt. Da Nitroaceton sehr labil ist, konnte es nur als Ammoniumsalz analysiert werden. *Isonitroaceton-Ammonium*, $C_3H_8N_2O_3 = CH_3.CO.CH:NO.ONH_4$, erhalten analog dem oben angeführten Salze. Weißes, unbeständiges Kristallpulver. Oxime ließen sich aus Nitroacetophenon sowie Nitroaceton nicht bereiten, es entstehen nur Hydroxylaminsalze, aus denen durch Säure die unveränderten Nitrokörper wieder abgeschieden werden. Verfasser kommt dann noch auf das Produkt zu sprechen, das L. Henry und de Battice[1]) als Nitroaceton beschreiben und das nach Ansicht des Verfassers irgend ein anderer Körper, aber kein Nitroaceton sein muß. *Tr.*

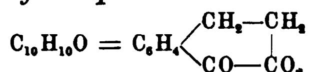
Wyndham R. Dunstan und T. A. Henry. Vorkommen von Orthooxyacetophenon im flüchtigen Öle von Chione glabra[2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[3]). *Tr.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 36, 149; JB. f. 1898, S. 907. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 66—71. — [3]) JB. f. 1898, S. 1956.

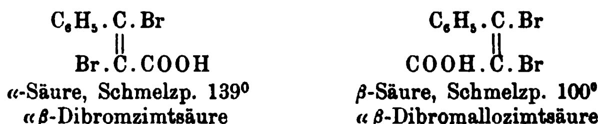
Albert Verley in Courbevoie b. Paris. Verfahren zur Darstellung von veilchen- bezw. irisähnlich riechenden Riechstoffen aus Cymol. [D. R.-P. Nr. 101128][1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[2]). *Sd.*

Frederic Stanley Kipping und Alfred Hill. α-Ketotetrahydronaphtalin[3]). — Dieses entsteht, allerdings mit schlechter Ausbeute, wenn man auf Phenylbuttersäurechlorid $AlCl_3$ reagieren läßt. Das Chlorid, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COCl$, wurde mit dem fünffachen Gewicht Petroläther (100 bis 110°) gemischt und mit wasserfreiem $AlCl_3$ auf dem Wasserbade erhitzt. Das Rohprodukt wird dann ins Semicarbazon verwandelt und dieses mit HCl gespalten. *α-Ketotetrahydronaphtalin:*



Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mit Wasserdampf mäßig flüchtig. *Semicarbazon*, $C_{11}H_{13}N_3O = C_{10}H_{10}N.NH.CONH_2$. Lange, durchsichtige Nadeln oder Prismen. Schmelzp. 217° bezw. 220°. *Phenylhydrazon*, $C_{16}H_{16}N_2 = C_{10}H_{10}N.NHC_6H_5$, kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen, sechsseitigen Platten. Schmelzp. 84 bis 85° und ist sehr unbeständig. *p-Bromphenylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_2Br = C_{10}H_{10}N.NHC_6H_4Br$. Lange, farblose Prismen. Schmelzp. 117 bis 118°. *Oxim*, $C_{10}H_{11}NO = C_{10}H_{10}NOH$. Rhomboidale Kristalle (aus Methylalkohol). Schmelzp. 102,5 bis 103,5°. In essigsaurer Lösung wird durch Natriumamalgam das Oxim in eine Base übergeführt, die mit dem von Bamberger und Baumann beschriebenen *Tetrahydro-α-naphtylamin* identisch ist. *Tr.*

Th. Lanser. Über die Darstellung von Dibromindon aus α-Dibromzimtsäure[4]). — Bekanntlich geht nur die sogenannte β-Dibromzimtsäure (Schmelzp. 100°) beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Dibromindon über, während die Säure (Schmelzp. 139°), die mit ersterer alloisomer ist, unverändert bleibt:



Verfasser hat nun versucht, die α-Dibromzimtsäure, die mit konzentrierter Schwefelsäure kein Dibromindon gab, mit P_2O_5 umzu-

[1]) Patentbl. 20, 76. — [2]) JB. f. 1898, S. 1960; Engl. Pat. Nr. 14613. — [3]) Chem. Soc. J. 75, 144—153. — [4]) Ber. 32, 2477—2478.

wandeln. Als die Säure mit P_2O_5 im Anschützschen Vakuumkolben im Vakuum destilliert wurde, entstanden 80 Proz. reines *Dibromindon* (Schmelzp. 123°). Verfährt man analog mit Phenylpropiolsäurehydrobromid, das, mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, sich zersetzt, so scheint *Monobromindon* zu entstehen. Die aus verdünnter Essigsäure umkristallisierte Substanz bildet kanariengelbe Nadeln vom Schmelzp. 64 bis 65°, die sich im Exsiccator freiwillig zersetzen. *Tr.*

M. Weiler. Über die Spaltbarkeit von Homologen des Benzophenons durch Halogenwasserstoffsäuren [1]). — *Mesitoylmesitylen*, $C_{18}H_{20}O$, hat Verfasser aus Mesitoylchlorid und Mesitylen in CS_2 mit $AlCl_3$ bereitet. Das reine *Mesitoylchlorid*, C_9H_9OCl, bildet ein stark lichtbrechendes Öl, das bei 10 mm bei 109,5° siedet. Das obige Mesitoylmesitylen besteht aus farblosen Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzp. 84 bis 85°. Zeigt Neigung zur Überschmelzung und Übersättigung seiner Lösungen. Erhitzt man das Keton mit HJ (Siedep. 125 bis 127°) und Phosphor acht Stunden auf 160 bis 180°, so erhält man neben Mesitylensäure Mesitylen und *Pentamethyldiphenylmethan* (Schmelzp. 67 bis 68°). Wird Mesitoylmesitylen mit rauchender HCl 22 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht nur wenig Mesitylensäure, und Mesitylen ist nur durch den Geruch zu erkennen. Als *Benzoylmesitylen* mit HBr (1,49) 18 Stunden auf 190° erhitzt wurde, entstand Benzoësäure und Mesitylen. Rauchende Salzsäure gab mit demselben Keton gleichfalls Benzoësäure und Mesitylen. Als Benzoylmesitylen mit Natriumamylat 11 Stunden zum Sieden erhitzt wurde, resultierte neben einer Spur Benzoësäure das unveränderte Keton. Ähnlich wirkte Natriumäthylat. *Tr.*

W. Meigen. Kristallographische Untersuchung einiger aromatischer Ketone [2]). — Verfasser hat folgende von Elbs nach der modifizierten Friedel-Craftsschen Methode dargestellten Verbindungen kristallographisch untersucht. *α-Naphtylphenylketon.* Schmelzp. 75,5°, Siedep. 385°. Rhombisch sphenoidisch-hemiëdrisch. Wasserhelle, durchsichtige Tafeln oder Prismen. *β-Naphtylmethylketon.* Schmelzp. 82°. Rhombisch. Schwach gelbliche Säulen. *p-Xylylphenylketon.* Schmelzp. 36°, Siedep. 317,2°. Rhombisch. Wasserhelle, stark glas- bis diamantglänzende, kurze Prismen oder Tafeln. *Mesitylphenylketon.* Schmelzp. 35°, Siedep. 318 bis 319°. Rhombisch sphenoidisch-hemiëdrisch. Schwach gelbliche, nicht

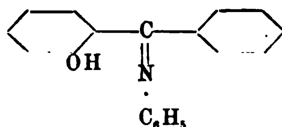
---

[1]) Ber. 32, 1908—1911. — [2]) Zeitschr. Krist. 31, 216—222; Ref. Chem. Centr. 70, II, 112.

ganz klare, matt glasglänzende Säulen oder Tafeln. *p-Xylylphenylcarbinol.* Schmelzp. 88°. Hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch. Wasserhelle, durchsichtige Säulen nach der Vertikalachse.

Tr.

C. Graebe. Über Imine des Benzophenons und über die Konstitution des Auramins [1]). — Nach Verfasser läßt sich o-Oxybenzophenon nicht direkt in ein Imin verwandeln, jedoch liefert es mit Anilin bei 130 bis 140° das Phenylimin des Oxybenzophenons:



C_6H_5

Der leichte Ersatz des Ketonsauerstoffs durch ($N . C_6H_5$) in den Benzophenonderivaten erfolgt nur dann, wenn mindestens ein Wasserstoff in Orthostellung durch andere Elemente oder Radikale besetzt ist. Es konnten durch Einwirkung von Anilin bei etwa 200° aus o-Oxybenzophenon, 2.4'-Dioxybenzophenon und 2.3.4-Trioxybenzophenon fast quantitativ die entsprechenden Phenylimine erhalten werden, nicht reagierten hingegen m- und p-Oxybenzophenon, sowie 4.4-Dioxybenzophenon. Ziemlich gute Ausbeuten lieferten o-Methoxybenzophenon und o-Chlorbenzophenon, ohne Reaktion blieben m- und p-Chlorbenzophenon, gering war die Ausbeute bei o-Methylbenzophenon. 2.2-Dioxybenzophenon gibt *Xanthonphenylimin.* Salicylresorcin bildet Salicylphenylamid. *Benzophenonphenylimin,* $(C_6H_5)_2C.N.C_6H_5$, kann man aus Benzophenon und Anilin erhalten, wenn man das Gemisch im offenen Gefäß auf 240 bis 250° erhitzt, so daß das Wasser verdampfen kann. Unter solchen Bedingungen reagiert auch 4.4'-Dioxybenzophenon. Die Phenylimine sind alle gelb gefärbt, sie zeigen alle denselben chemischen Charakter wie das Auramin. Mit Salzsäure geben sie gelbe Salze, die beim Erwärmen mit Wasser in Benzophenonderivate und Anilinchlorhydrat zerfallen. Phenylimine und H_2S reagieren mehr oder weniger leicht, indem Stickstoff durch Schwefel ersetzt wird. Auch das *Auramin* ist nach Ansicht des Verfassers in freier Form und in Form von Salzen ein Ketonimin, $[N(CH_3)_2 . C_6H_4]_2C : NH$. In den Salzen ist der Säurerest mit dem Iminstickstoff verbunden. Verfasser wendet sich dann gegen die von Stock aufgestellte Konstitutionsformel des Auraminchlorhydrats und ist der Ansicht, daß die von genanntem Autor beschriebenen

[1]) Ber. 32, 1678—1683.

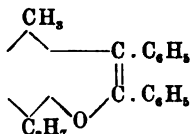
Verbindungen, das Acetylphenylauramin und Methylphenylauramin, nicht zu existieren scheinen und daß ihre Existenz nicht eher bewiesen ist, als bis es gelungen ist, die Richtigkeit der Stockschen Körper durch Analysen zu bestätigen. *Tr.*

C. Graebe und F. Keller. Über Orthoderivate des Benzophenonphenylimins[1]). — Erhitzt man o-Oxybenzophenon mit Anilin zwei bis drei Stunden auf 190 bis 200°, so entsteht das *Phenylimin des o-Oxybenzophenons*, $C_{19}H_{15}ON$. Dasselbe bildet, aus Alkohol kristallisiert, goldgelbe Säulen vom Schmelzp. 138,5°. Die *Acetylverbindung*, $C_{21}H_{17}O_2N$, besteht aus hellgelben Blättchen vom Schmelzp. 129°, die beim Erwärmen mit 18proz. Salzsäure ein gelbes *Chlorhydrat*, $C_{21}H_{18}O_2N.Cl$, lieferten. Beim sechsstündigen Erhitzen von 1 Tl. o-Methoxybenzophenon und 3 Tln. Anilin auf 200° resultierte das *Phenylimin des o-Methoxybenzophenons*, $C_{20}H_{17}ON$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 77°. Gleiche Mengen von 2.4-Dioxybenzophenon und Anilin liefern beim dreistündigen Erhitzen auf 190 bis 200° das *Phenylimin des 2.4'-Dioxybenzophenons*, $C_{19}H_{15}O_2N$. Dunkelgelb gefärbte Nadeln. Schmelzp. 214°. Das *Diacetylderivat*, $C_{23}H_{19}O_4N$, ist grünlichgelb gefärbt und gibt mit 18proz. HCl ein hellgelbes *Chlorhydrat*, $C_{23}H_{20}O_4N.Cl$. Das *Phenylimin des 2.3.4-Trioxybenzophenons*, $C_{19}H_{15}O_3N$, entsteht aus wasserfreiem Alizaringelb und Anilin beim zweistündigen Erhitzen auf 200°. Braungelbe Substanz vom Schmelzp. 95°. Aus o-Chlorbenzophenon (Schmelzp. 45,5°) und Anilin erhält man beim drei- bis vierstündigen Erhitzen auf 200° das *Phenylimin des o-Chlorbenzophenons*, $C_{19}H_{14}NCl$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 128°. Das *Phenylimin des o-Methylbenzophenons*, $C_{20}H_{17}N$, wurde aus o-Tolylphenylketon und Anilin beim Erwärmen auf 200° erhalten. Hellgelbe, lange Säulen. Schmelzp. 104,5°. *Tr.*

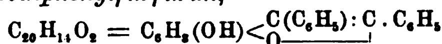
Francis A. Japp und Andrew N. Meldrum. Furfuranderivate von Benzoin und Phenolen[2]). — Erhitzt man ein Gemisch von Benzoin und Phenol mit 73proz. Schwefelsäure, so erhält man in guter Ausbeute *p-Desylphenol*. Würde die Desylgruppe zur Phenolhydroxylgruppe in Orthostellung sich befinden, so könnte durch Wasserabspaltung ein Furfuranderivat entstehen. Bei Phenol und Benzoin ist dies nicht der Fall, da nur die p-Verbindung sich bildet. Thymol und Benzoin geben indessen Desylthymol und Cymodiphenylfurfuran. Bei Resorcin und Hydrochinon können eine oder zwei Diphenylfurfurangruppen eingeführt werden. Phloroglucin liefert eine Verbindung mit drei solchen Gruppen. Benzoin

[1]) Ber. 32, 1683—1688. — [2]) Chem. Soc. J. 75, 1035—1043.

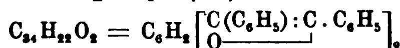
und Thymol mit 73 proz. H_2SO_4, auf 150 bis 170° erhitzt, gibt *Desylthymol*, $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5CO.CH(C_6H_5)C_6H_2.CH_3(C_3H_7)OH$. Farblose Blättchen. Schmelzp. 126°. *Acetyldesylthymol*, $C_{26}H_{26}O_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 110°. Neben obigem Desylthymol entsteht *Cymodiphenylfurfuran*, $C_{24}H_{22}O$. Nadeln. Schmelzp. 115 bis 116°:



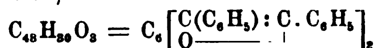
Benzoin mit Brenzcatechin gibt *Orthobenzotetraphenyldifurfuran*, $C_{34}H_{22}O_2$. Nadeln. Schmelzp. 237°. Resorcin und Benzoin geben *m-Hydroxybenzodiphenylfurfuran*,


$$C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_3(OH)<{C(C_6H_5):C.C_6H_5 \atop O\text{———}|}$$

Weiße Nadeln. Schmelzp. 117,5°. Das hieraus gebildete *m-Acetoxybenzdiphenylfurfuran*, $C_{22}H_{16}O_3$, bildet bei 117° schmelzende Prismen. *m-Benzotetraphenyldifurfuran*,


$$C_{34}H_{22}O_2 = C_6H_2\left[{C(C_6H_5):C.C_6H_5 \atop O\text{———}|}\right]_2$$

Nadeln. Schmelzp. 217 bis 219°. *p-Hydroxybenzoldiphenylfurfuran*, $C_{20}H_{14}O_2$. Nadeln. Schmelzp. 158 bis 160°, erhält man aus Hydrochinon und Benzoin. *Acetylderivat*, $C_{22}H_{16}O_3$, bildet bei 137° schmelzende Blättchen. *p-Benzotetraphenyldifurfuran*, $C_{34}H_{22}O_2$. Nadeln. Schmelzp. 278°. Benzoin und Phloroglucin liefern *Benzohexaphenyltrifurfuran*,


$$C_{48}H_{30}O_3 = C_6\left[{C(C_6H_5):C.C_6H_5 \atop O\text{———}|}\right]_3$$

Farblose Nadeln. Schmelzp. 360°. *Tr.*

Francis E. Francis. Einige Derivate des Dibenzylketons[1]). — Als Dibenzylketon mit Benzalanilin gemischt wurde, entstand ein Sirup, der allmählich fest wurde und nach dem Umkristallisieren aus Benzol seideglänzende Nadeln eines bei 164,5° schmelzenden *Additionsproduktes* lieferte von der Formel $C_{28}H_{25}ON$. Bei Anwesenheit von Piperidin erhält man ein Produkt vom Schmelzp. 174,5°. Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn der Körper vom Schmelzp. 164,5° aus Benzol, das eine Spur Piperidin enthält, umkristallisiert wird. Stellt man das Additionsprodukt bei Anwesenheit von etwas Natriumäthylat dar, so erhält man einen Körper vom Schmelzp. 164,5°, der ebenso wie der bei 174,5° schmelzende

[1]) Chem. Soc. J. 75, 865—871.

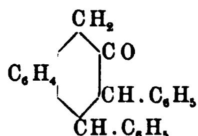
Körper nach dem Umkristallisieren aus Benzol unter Zusatz einer Spur Natriumäthylat bei 182,5° schmilzt. Es scheinen hier Enol- und Ketolformen, sowie ein Gemisch beider vorzuliegen. In analoger Weise lassen sich aus Desoxybenzoin und Benzalanilin drei Produkte darstellen. Die einfache Mischung der Komponenten gab die *Verbindung* $C_{27}H_{28}NO$ vom Schmelzp. 154°, bei Anwesenheit von Piperidin erhält man eine bei 164 bis 165° schmelzende Form, bei Gegenwart von Natriumäthylat Nadeln vom Schmelzp. 172,5°. Für das *Dibenzylketoxim* fand Verfasser den Schmelzp. 125° (Rattner gibt 119,5° an). Das *Phenylhydrazon*, $C_{21}H_{20}N_2$, bildet Nadeln vom Schmelzp. 128 bis 129°. In alkoholischer Lösung scheint Natriumäthylat aus Dibenzylketon eine Natriumverbindung zu bilden, denn mit Äthyljodid entsteht Benzyl-α-äthylbenzylketon. Das aus dem öligen Reaktionsprodukte gewonnene *Benzyl-α-äthylketoxim*, $C_{17}H_{19}NO = (C_6H_5CH_2)(C_6H_5CH.C_2H_5)C:NOH$, bildet Prismen vom Schmelzp. 106°. Neben obigem Öl scheint *Benzylphenyläthylen*, $C_{15}H_{14} = C_6H_5.CH_2.CH:CH.C_6H_5$ (Kristalle, Schmelzp. 57°), sich zu bilden, das mit Brom ein bei 231° schmelzendes *Dibromid*, $C_{15}H_{14}Br_2 = C_6H_5.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$, liefert. Aus Monobromdibenzylketon und Ammoniak erhielt Verfasser die *Imidoverbindung*, $C_{30}H_{27}N = NH[CH(C_6H_5).COCH_2.C_6H_5]_2$. Weiße, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 124°. Zersetzt sich beim langen Stehen unter Bildung einer gelben, unlöslichen Substanz von hohem Schmelzpunkt. Chlorhydrat. Glänzende Nadeln. Schmelzp. 189° unter Zersetzung. Aus der alkoholischen Lösung der Imidoverbindung erhält man mit wenig Wasser das *Diphenyldibenzyldihydropyrazin*, $C_{30}H_{26}N_2 = C_6H_5.CH_2.C{<}{\substack{NCH.(C_6H_5)\\ CH(C_6H_5).N}}{\gg}C.CH_2C_6H_5$. Weiße Platten. Schmelzp. 147°. Anilin und Bromdibenzylketon geben ein *Dianilid*, $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_5.CH(NHC_6H_5).C(:NC_6H_5).CH_2.C_6H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp. 127,5°. Chlorhydrat. Schmelzp. 176°. *Tr.*

Emily C. Fortey. Einwirkung von Licht und Sauerstoff auf Dibenzylketon[1]). — Young hatte beobachtet, daß ein dem Licht lange ausgesetztes Präparat von Dibenzylketon teilweise zersetzt war. Benzaldehyd, Benzoësäure und Phenylessigsäure hat nun Verfasser als Zersetzungsprodukte in diesem Präparat nachgewiesen. Benzaldehyd und Phenylessigsäure sind zunächst gebildet worden, $(C_6H_5CH_2)_2CO + O_2 = C_6H_5CH_2.COOH + C_6H_5COH$. Der Aldehyd ist dann zur Benzoësäure oxydiert. Durch bloßes Er-

[1]) Chem. Soc. J. 75, 871—873.

hitzen im evakuierten Rohre trat keine Zersetzung des Ketons ein. Abwesenheit von Feuchtigkeit verhindert beim längeren Stehen die Zersetzung nicht. Um die Beständigkeit des Ketons bei Abwesenheit von Sauerstoff zu prüfen, wurden zwei Rohre evakuiert, eins mit CO_2, ein viertes mit O gefüllt. Als nach zwei Jahren alle Rohre geöffnet wurden, enthielten sie CO, Toluol und eine weiße *Substanz*, $C_{30}H_{26}O_2$, vom Schmelzp. 193 bis 194°. Die Zersetzung scheint in folgender Weise eingetreten zu sein: $3\,(C_6H_5CH_2)_2CO = 2\,C_6H_5CH_3 + CO + (C_{14}H_{13}CO)_2$, bei allen Rohren mit Ausnahme desjenigen, welches O enthielt. In diesem Falle waren Benzaldehyd, Benzoësäure und Phenylessigsäure entstanden. *Tr.*

Guido Goldschmiedt und Gustav Knöpfer. Kondensationen von Dibenzylketon mit Benzaldehyd [1]. — Das früher von den Verfassern durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein molekulares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd dargestellte Monochlorbenzyldibenzylketon, $C_{22}H_{19}ClO$, löst sich, wenn man es mit Alkohol übergießt, hoch konzentrierte KOH hinzufügt und gelinde erwärmt, sofort auf. Gießt man die alkalische Lösung in Wasser und kristallisiert das ausgeschiedene Reaktionsprodukt aus Alkohol wiederholt um, so erhält man schöne Blättchen einer bei 86° schmelzenden *Verbindung* von der Formel $C_{22}H_{18}O$. Die Verbindung dürfte ein *1.2.3.4-Tetrahydro(1.2)diphenyl-β-naphtenon* darstellen.



Sie addiert kein Brom und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Oxydationsversuche lieferten nur Benzoësäure. Bei der früher schon beschriebenen Darstellung des Oxims (Schmelzp. 153°) aus Chlorbenzylbenzylmethylketon durch Kochen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entstand nur dieses und lieferte ein Acetat, $C_{18}H_{17}NO_2$. Kocht man jedoch nur kurze Zeit (eine halbe Stunde), so erhält man einen *Körper*, der in Alkohol schwerer löslich ist als dieses Oxim, der Formel $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2$ entspricht und bei 130° schmilzt. Es ist dieser Körper ein Additionsprodukt von Chlorbenzylbenzylmethylketon an Oxim, das durch alkoholische Kalilauge wie folgt

[1]) Wien. Akad. Ber. **108**, II b, 487—507; Monatsh. Chem. **20**, 734—754.

zerfällt: $C_{32}H_{31}Cl_2NO_2 + 2KOH = C_{16}H_{15}NO + C_{16}H_{14}O + 2KCl + 2H_2O$. Das *Oxim* des aus Chlorbenzyldibenzylketon durch HCl-Abspaltung erhaltenen Ketons, $C_{22}H_{18}O$, bildet glasige Prismen von der Formel $C_{22}H_{19}NO$ und dem Schmelzp. 158°. Das Keton $C_{22}H_{18}O$ vom Schmelzp. 86° entsteht bei obiger Reaktion nur selten in besserer Ausbeute. Meist erhält man eine dunkelviolette Masse, der mit Äther der Farbstoff entzogen werden kann und die aus Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, in Nadeln vom Schmelzp. 162 bis 163° erhalten wird. Diese *Verbindung*, $C_{22}H_{18}O$, ist mit der vom Schmelzp. 86° isomer oder polymer. Aus der alkalischen Flüssigkeit, die sich bei der Behandlung von Chlorbenzyldibenzylketon mit kochendem Alkali ergibt, entsteht beim Ansäuern eine *Säure*, $C_{22}H_{20}O_2$. Dieselbe bildet glänzende Blättchen vom Schmelzp. 154 bis 155°. Aus der Ammoniumsalzlösung erhält man mit Schwermetallsalzlösungen flockige Fällungen. Der *Methylester*, $C_{22}H_{19}O(OCH_3)$, besteht aus weißen Kristallen vom Schmelzp. 107°, der *Äthylester* schmilzt bei 50°. Die Säure entsteht in folgender Weise: $C_{22}H_{19}ClO + 2KOH = C_{22}H_{19}O_2K + KCl + H_2O$ und könnte eine *$\alpha\beta\gamma$-Triphenylbuttersäure* darstellen von der Formel $C_6H_5.CH_2.CH.(C_6H_5).CH(C_6H_5).COOH$. Kondensiert man *Dibenzylketon* mit *Benzaldehyd* und 8 proz. Kalilauge, so erhält man ein *Kondensationsprodukt*, $C_{29}H_{26}O_3$, vom Schmelzp. 144 bis 147°, und in den Mutterlaugen findet sich ein bei 97° schmelzender Körper. Ersteres Produkt entsteht wie folgt: $C_{15}H_{14}O + 2C_7H_6O = C_{29}H_{26}O_3$ und könnte ein *Tetraphenyl(1.2.4.5)-pentanon-3-diol(1.5)* sein von der Formel $C_6H_5CH(OH)CH.(C_6H_5).CO.CH(C_6H_5).CH(OH)C_6H_5$. Es bildet dieses Keton kein Oxim und mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. Der oben erwähnte Körper vom Schmelzp. 97° kann entweder aus den Mutterlaugen des vorgenannten Ketons oder beim Erhitzen dieses Ketons auf 150° durch Abspaltung von Benzaldehyd oder durch die gleiche Reaktion beim längeren Kochen der Benzollösung des Ketons erhalten werden. Er entspricht der Formel $C_{22}H_{20}O_2$ und ist als *Triphenyl(1.2.4)butenon-3-ol.1*, $C_6H_5.CH(OH).CH(C_6H_5).CO CH_2C_6H_5$, anzusehen. Das *Oxim*, $C_{22}H_{21}NO_2$, bildet schöne Prismen oder feine Nädelchen vom Schmelzp. 140°, ein Acetylderivat konnte nicht erhalten werden. *Tr.*

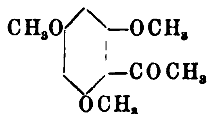
Georg Heyl. Über Oxydiphenylenketon und o-Phenylsalicylsäure[1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre aus anderer Quelle berichtet[2]). *Tr.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 434—463. — [2]) JB. f. 1898, S. 1969.

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Über die sechs isomeren Monooxybenzalacetophenone (Monooxychalkone[1]). — Verfasser haben die Eigenschaften der drei im Ketonreste hydroxylierten Monooxybenzalacetophenone festgestellt. Die o-Verbindung war bereits von Feuerstein und Kostanecki[2]) aus o-Oxyacetophenon und Benzaldehyd dargestellt worden. In analoger Weise lassen sich aus p-Oxy- bezw. m-Oxyacetophenon die anderen Isomeren darstellen. Für das Benzalacetophenon, das rotstichig gelbe Farbstoffe liefert, schlagen Verfasser den Namen „*Chalkon*" vor, abgeleitet von χαλκός, Erz, Kupfer. *4'-Oxychalkon*, $C_{15}H_{12}O_2 = OH.(4')C_6H_4(1').CO.CH:CH.C_6H_5$, entsteht aus p-Oxyacetophenon, Benzaldehyd und 50proz. NaOH. Gelbe, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 172 bis 173°. *4'-Acetoxychalkon*, $C_{17}H_{14}O_3$. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp. 90°. *4'-Äthoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_2$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 74 bis 75°. *3'-Oxychalkon*, $C_{15}H_{12}O_2$. Schwach gelbliche Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 126°. *3'-Acetoxychalkon*, $C_{17}H_{14}O_3$. Weiße, langgestreckte Blättchen. Schmelzp. 101°. Da mit diesen beiden letzten Vertretern alle sechs Isomeren nun bekannt sind, so ordnen Verfasser alle in den Benzolkernen hydroxylierten Monooxychalkone in einer Tabelle an, beschreiben von allen die Kristallform, Schmelzpunkt der Verbindungen, sowie ihrer Acetylderivate, Lösungsfarbe in Alkali und in konzentrierter H_2SO_4. *Tr.*

St. v. Kostanecki und J. Tambor. Versuche zur Synthese von Chrysinderivaten[3]). — Um eine Synthese des Chrysins ermöglichen zu können, wollten Verfasser von einem 1.3-Dimethoxychalkon ausgehen, das sie aus Phloracetophenondimethyläther und Benzaldehyd darstellten. Der Versuch ergab jedoch, daß in der Phloroglucinreihe bereits das Benzaldehydprodukt ein Oxindogenid liefert.



Den *Phloracetophenontrimethyläther*, $C_{11}H_{14}O_4$, erhielten die Verfasser, indem sie 5 g Phloroglucintrimethyläther, 6 g Acetylchlorid, 25 g CS_2 und 8 g sublimierte $FeCl_3$ aufeinander reagieren ließen. Lange, breite, gestreifte Prismen. Schmelzp. 100°. Geht beim halbstündigen Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 110° in *Phloracetophenon-*

[1]) Ber. 32, 1921—1926. — [2]) Ber. 31, 715; JB. f. 1898, S. 2361. — [3]) Ber. 32, 2260—2269.

dimethyläther, $C_{10}H_{12}O_4$, über. Blättchen. Schmelzp. 82 bis 83°. Der *Acetylphloracetophenondimethyläther*, $C_{12}H_{14}O_5 = C_6H_2(OCH_3)_2$ .4.6.(OH).2.$COCH_3$, bildet Prismen vom Schmelzp. 107°. *Phloracetophenontriäthyläther*, $C_{14}H_{20}O_4 = C_6H_2(OC_2H_5)_3$.2.4.6.$(COCH_3)$.1, wird aus Phloroglucintriäthyläther, Acetylchlorid und $FeCl_3$ dargestellt. Rhombische Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp. 75°. Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ den *Phloracetophenondiäthyläther*, $C_{12}H_{16}O_4$. Weiße Nädelchen. Schmelzp. 85°. *Einwirkung von Benzaldehyd auf Phloracetophenondimethyläther*, bearbeitet mit T. Emilewicz. Läßt man auf Phloracetophenondimethyläther Benzaldehyd und 50proz. NaOH in Alkohol reagieren und zersetzt das ausgeschiedene Natriumsalz mit HCl, so erhält man *2'-Oxy-4'.6'-Dimethoxychalkon*, $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_2(OCH_3)_2(OH)(CO.CH:CH.C_6H_5)$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 91 bis 92°. Das *2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxychalkon*, $C_{19}H_{18}O_5$, bildet weiße Blättchen. Schmelzp. 129 bis 130°. Durch Bromieren in CS_2-Lösung entstand *2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxybromchalkondibromid*, $C_{19}H_{17}Br_3O_5 = C_6HBr(OCH_3)_2.(OCOCH_3)(CO.CHBr.CHBr.C_6H_5)$. Weiße Blättchen, die beim raschen Erhitzen bei 185° schmelzen. Suspendiert man dieses Bromid in warmem Alkohol und schüttelt mit starker Kalilauge, so erhält man *1.3-Dimethoxybenzalbromcumaranon*, $C_{17}H_{13}BrO_4$

$$= (CH_3O)_2.C_6H_4Br<\overset{O}{\underset{CO}{}}>C:CH.C_6H_5.$$ Weiße Nädelchen, die bei 223° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit Orangefarbe aufgenommen werden. *Einwirkung von Benzaldehyd auf Phloracetophenondiäthyläther*, bearbeitet mit B. Bednarski. Die nachstehenden Verbindungen wurden analog den obigen Körpern erhalten. *2'-Oxy-4'.6'-diäthoxychalkon*, $C_{19}H_{20}O_4$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzp. 118 bis 119°. *2'-Acetoxy-4'.6'-diäthoxychalkon*, $C_{21}H_{22}O_5$. Schwach gelbe Tafeln. Schmelzp. 25°. *2'-Acetoxy-4'.6'-diäthoxybromchalkondibromid*, $C_{21}H_{21}Br_3O_5$. Weiße, langgestreckte Blättchen, die bei 169 bis 170° unter Gasentwickelung schmelzen. *1.3-Diäthoxybenzalbromcumaranon*, $C_{19}H_{17}BrO_4$. Schwach gelblich gefärbte, kurze Nadeln. Schmelzp. 205°. *Einwirkung von Piperonal auf Phloracetophenondimethyläther*, bearbeitet mit F. Herstein. Die genannte Einwirkung führt zum *2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylendioxychalkon*, $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2.(OH)CO.CH:CH.C_6H_3O_2CH_2$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp. 162 bis 163°. *2'-Acetoxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylendioxychalkon*, $C_{20}H_{18}O_7$, fast farblose Blättchen. Schmelzp. 120 bis 121°. *2'-Acetoxy-4'.6-dimethoxy-3.4-methylendioxydibromchalkon*, $C_{20}H_{16}Br_2O_7 = (CH_3O)_2Br.C_6H_4(OCOCH_3)CO.CBr:CH.C_6H_3O_2CH_2$. Die Bromierung geschah

in Chloroformlösung. Weiße Täfelchen. Schmelzp. 168° unter Gasentwickelung. Das Bromprodukt gibt bei der Behandlung mit Kalilauge das *1.3-Dimethoxypiperonalbromcumaranon*, $C_{18}H_{13}BrO_6$ $= (CH_3O)_2Br.C_6H<^{O}_{CO}>C:CH.C_6H_3O_2CH_2$. Kleine, gelbe Kriställchen (aus Pyridin-Alkohol). Schmelzp. 274°. *Tr.*

Michel Ameye. Neue Untersuchungen über die Destillation von Dypnon[1]). — Verfasser hat die Einwirkung von Hitze auf diesen Körper untersucht. Das von Delacre isolierte *Dypnon* ist ein Homologes des Mesityloxydes und das erste Glied der Kondensation von Acetophenon, es entspricht der Formel $(C_6H_5)(CH_3)C:CH.COC_6H_5$. Läßt man Hitze auf Dypnon einwirken, so entsteht 1. ein flüchtiges Produkt, 2. Diphenylfurfuran und 3. Triphenylbenzol. Um die von Delacre schon aufgestellte Frage zu entscheiden, ob vielleicht Diphenylfurfuran mit Styrol unter Wasserabspaltung das Triphenylbenzol liefern könnte, wurde in dem flüchtigen Produkte auf Styrol geprüft, dieses jedoch darin nicht nachgewiesen. Es wurde zu diesem Zwecke das flüchtige Produkt genau untersucht und hierbei festgestellt, daß dieses als konstanten Bestandteil Benzoësäure enthielt, ferner Acetophenon, Benzaldehyd und eine Kohlenwasserstofffraktion 140 bis 165°, die Brom absorbiert. Die nicht gesättigten Kohlenwasserstoffe entsprechen der Formel C_9H_{10}, doch konnte ihre Natur vorläufig nicht ermittelt werden. Vielleicht enthalten sie Allylbenzol oder ein Isomeres. Außer ungesättigten Kohlenwasserstoffen scheinen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe in dem flüchtigen Produkte enthalten zu sein. Als das von Benzoësäure und Acetophenon befreite flüchtige Produkt 80 Stunden auf 280° erhitzt wurde, konnte neben anderen Produkten als gesättigter Kohlenwasserstoff Äthylbenzol, C_8H_{10}, nachgewiesen werden. *Tr.*

A. Klages und E. Fanto. Über das 1.1-Diphenylbuten-1-on.(3[2]). — Das genannte Keton konnte aus Aceton und Benzophenon durch wasserentziehende Mittel nicht erhalten werden, jedoch gelang seine Darstellung auf dem Wege der Acetessigestersynthese. Acetessigester (16 g) in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von 2,8 g Na mit 10 g Benzophenonchlorid behandelt, gab neben Benzophenon den *ββ-Diphenyl-α-acetacrylsäureester*, $C_{19}H_{18}O_3$ $= (C_6H_5)_2C:C(COCH_3).COOC_2H_5$. Noch leichter erhält man den Ester, wenn man auf Kupferacetessigester in Gegenwart von Benzol Benzophenonchlorid einwirken läßt. Der Ester schmilzt

[1]) Belg. Acad. Bull. [3] 37, 227—240. — [2]) Ber. 32, 1433—1436.

bei 76° und siedet unter geringer Zersetzung zwischen 200 und 240°. Sein *Oxim*, $C_{19}H_{19}O_3N$, bildet Kristalle vom Schmelzp. 136 bis 138°, mit Phenylhydrazin entsteht ein *Pyrazolonderivat*, $C_{23}H_{18}ON_2$. Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp. 182 bis 183°. Mit Benzylcyanid vereinigt sich der Ester weder in der Kälte noch in der Wärme. *ββ-Diphenyl-α-acetacrylsäure*, $C_{17}H_{14}O_3$, aus dem Ester durch Verseifen mit alkoholischem Kali in der Wärme gewonnen. Feine, farblose Nadeln. Schmelzp. 143°. *Silbersalz* ist nicht sehr beständig. Schmelzp. 169 bis 170°. Destilliert man die Säure im Vakuum, so entsteht unter CO_2-Abspaltung das *1.1-Diphenylbuten-1-on-3*, $C_{16}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:CH.COCH_3$. Ziemlich dünnflüssiges Öl, Siedep. 190° bei 13 mm, spez. Gew. 16/4° = 1,080, erstarrt nach längerem Stehen zu farblosen Kristallen vom Schmelzp. 33°. Das *Oxim*, $C_{16}H_{15}ON$, bildet farblose Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp. 88°. *Tr.*

Gaetano Minunni. Über das Oxim des Dibenzalacetons[1]. — Läßt man bei gewöhnlicher Temperatur 5 g des Dibenzalacetons und 2,5 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 40 bis 50 ccm Alkohol 20 Tage stehen, indem man von Zeit zu Zeit die Masse schüttelt, so erhält man das *Dibenzalacetoxim*, $C_{17}H_{15}NO$, vom Schmelzp. 142 bis 144°. Dieses Oxim spaltet beim Erhitzen im Rohr auf 100° Hydroxylamin wieder ab. Erhitzt man das Oxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid einige Stunden im Wasserbade, so erhält man das *Acetylderivat des Dibenzalacetoxims*, $C_{19}H_{17}NO_2 = (C_6H_5CH:CH)_2C=NOCOCH_3$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 93 bis 94°. Ein *Benzoylderivat vom Dibenzalacetoxim*, $C_{24}H_{19}NO_2 = (C_6H_5CH:CH)_2C:NOCOC_6H_5$, gewinnt man, wenn das in kaltem, verdünntem Alkohol gelöste Oxim nach Zusatz von Kalilauge mit Benzoylchlorid behandelt wird. Weiße, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 111,5 bis 112°. Bei der Verseifung dieser Benzoylverbindung mit alkoholischer Kalilauge gelangt man wieder zum Oxim. *Hydrazon des Dibenzalacetons*, $C_{23}H_{20}N_2$. Dasselbe kann man entweder durch Erwärmen des Oxims mit Phenylhydrazin oder auch direkt aus dem Dibenzalaceton erhalten. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 146,5 bis 147,5°. Wird das Dibenzalacetoxim mit konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang erhitzt, so entsteht ein *Körper*, der die Zusammensetzung des Oxims besitzt, $C_{17}H_{15}NO$. Weiße Kristalle, Schmelzp. 110 bis 111°, die in Alkalien und verdünnten Säuren unlöslich sind. Diese Verbindung wird noch näher untersucht. Als sekundäre

[1] Gazz. chim. ital. 29, II, 387—404.

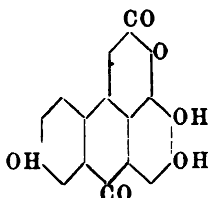
Produkte bei der Reaktion zwischen Dibenzalaceton und Hydroxylaminchlorhydrat entstehen neben dem Dibenzalacetoxim noch zwei in Alkali lösliche *Körper* von der Formel $C_{17}H_{18}N_2O_2$, die einander isomer sind und von denen der eine bei 164,5 bis 165,5°, der andere bei 200 bis 202,5° schmilzt. Verfasser wendet sich zum Schluß noch gegen die von Harries und Lehmann aufgestellten Konstitutionsformeln von Verbindungen, die durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus R.CH:CH.CO.CH:CH.R erhalten werden. *Tr.*

G. Minunni und C. Carta-Satta. Neue Untersuchungen über die Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Ketone vom Typus R.CH:CH.CO.CH:CH.R bei Anwesenheit von Natriumacetat [1]). — Läßt man auf Dibenzalaceton in alkoholischer Lösung Hydroxylaminchlorhydrat in Gegenwart von Natriumacetat reagieren, so entstehen zwei isomere Produkte von der Formel $C_{17}H_{18}N_2O_2$ von den Schmelzpp. 200,5 bis 202° und 164 bis 165° gemäß der Gleichung $C_{17}H_{14}O + 2H_2NOH = C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O$. Verfasser unterscheiden diese beiden Isomeren als (α)- und (β)-Verbindungen. *α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxim*, $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NHOH).CH_2.C(NOH)CH:CHC_6H_5$. Schmelzp. 200,5 bis 202°. Die Umwandlung dieses Oxims in ein entsprechendes Anilid gelang nicht. *Dibenzoylderivat des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims*, $C_{31}H_{26}N_3O_4$. Man löst das Oxim in kalter Salzsäure, verdünnt mit Wasser bis zur Trübung, macht mit Kalilauge alkalisch und schüttelt kräftig mit Benzoylchlorid. Nadelförmige Kristalle (aus Alkohol). Schmelzp. 147 bis 148°. Ein entsprechendes *Diacetylderivat*, $C_{21}H_{22}N_2O_4$ (Schmelzp. 156 bis 157°), erhält man, wenn man das Oxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Wasserbade erhitzt. Beim Erhitzen des α-Dibenzalacetonhydroxylaminoxims mit verdünnter Salzsäure im Wasserbade zerfällt es zum größten Teil in Hydroxylamin, Dibenzalaceton und Benzaldehyd, während ein anderer Teil in das β-Isomere verwandelt wird. In der Mutterlauge von der α-Modifikation, die man bei Einwirkung von $NH_2OH.HCl$ auf Dibenzalaceton in Anwesenheit von essigsaurem Natrium erhält, ist außer der β-Modifikation (164 bis 165°) auch noch das Dibenzalacetoxim (Schmelzp. 142 bis 144°) enthalten. *Dipiperonalaceton*, $C_{19}H_{14}O_5$, erhält man in besserer Ausbeute als nach der Methode von Haber, wenn man 10 g Piperonal, 2 g Aceton, 136 g Alkohol, 200 g Wasser und 20 g NaOH (10 Proz.) nach dem Schütteln mehrere Tage stehen läßt. Glänzende Nadeln

[1]) Gazz. chim. ital. 29, II, 404—420.

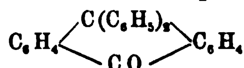
(aus Benzol). Schmelzp. 184 bis 185°. Das *Oxim* des Ketons bildet sich namentlich, wenn man eine Mischung des Ketons mit $NH_2OH.HCl$ bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Schmelzp. 159 bis 161°. Bei Anwesenheit von essigsaurem Natrium tritt jedoch die folgende Umsetzung ein: $C_{19}H_{14}O_5 + 2\,NH_2OH = C_{19}H_{18}N_2O_6 + H_2O$. Man erhält so eine leicht gelb gefärbte kristallinische Verbindung, $C_{19}H_{18}N_2O_6$, vom Schmelzp. 177 bis 179°, die ein *Dipiperonalacetonhydroxylaminoxim* darstellt. *Tr.*

Franz Slama. Darstellung eines Oxystyrogallols [1]). — Verfasser hat im Anschluß an frühere Arbeiten von Jacobsen und Julius, sowie Kostanecki die p-Cumarsäure mit Gallussäure kondensiert. Die p-Cumarsäure wurde nach den Angaben von Bamberger aus gelbem Xanthorrhöaharz dargestellt. Schmelzp. 204°. 17 g p-Cumarsäure wurden mit 12 g Gallussäure bei 60° mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, die Lösung in Wasser gegossen und die abgeschiedenen Flocken durch nochmaliges Lösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser gereinigt. Das so gewonnene *Oxystyrogallol*:

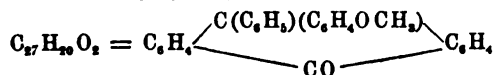


(1.2.5-Trioxyanthracumarin), $C_{16}H_8O_6$, ist in H_2SO_4 mit roter, in KOH und NH_3 mit grüner Farbe löslich. *Triacetyloxystyrogallol*, $C_{22}H_{14}O_9 = C_{16}H_5O_6(COCH_3)_3$. Schmelzpunkt etwa 250° (im Vakuum). *Tr.*

L. Tétry. Über einige substituierte Diphenylanthrone [2]). — Haller und Guyot haben gezeigt, daß das Chlorid vom Phenyloxyanthranol mit Benzol und $AlCl_3$ Diphenylanthranon liefert:

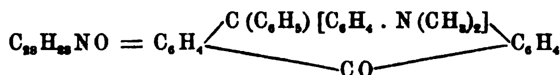


In analoger Weise erhielt Verfasser aus dem genannten Chlorid und Anisol das *Methoxydiphenylanthron:*



[1]) Inaug.-Diss. Gießen 1899, S. 29—34; Ref. Chem. Centr. 70, II, 967. — [2]) Compt. rend. 128, 1406—1407.

Um eine Verseifung der Methoxylgruppe zu vermeiden, arbeitet man in CS_2-Lösung. Farblose Prismen. Schmelzp. 180 bis 181°. *Äthoxydiphenylanthron*, $C_{28}H_{22}O_2$, analog mit Phenetol dargestellt, farblose Kristalle. Schmelzp. 159 bis 160°. *Dimethylamidodiphenylanthron:*



mittels Dimethylanilin dargestellt. Gelbe, durchsichtige Prismen. Schmelzp. 215°. *Diäthylamidodiphenylanthron*, $C_{30}H_{27}NO$. Gelbe Prismen. Schmelzp. 194 bis 195°. *Tr.*

Di-, Tri- und Tetraketone.

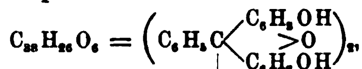
Johannes Thiele. Die Reduktion des Benzils[1]). — Ein an sich unbeständiges Reduktionsprodukt des Benzils, das Stilbendiol, $C_6H_5C(OH)=C(OH)C_6H_5$, läßt sich in Forn eines Diacetates leicht fassen, wenn man die Reduktion des Benzils in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ausführt. Es entstehen hierbei zwei stereoisomere Formen des Stilbendiolacetates ohne eine Spur Benzoinacetat. Benzoin, mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt, gibt nur Benzoinacetat, ohne Stilbendiolacetat. Verseift man letzteres, so entsteht Benzoin. Zur Darstellung der Diolacetate löst man 50 g Benzil in 300 ccm Essigsäureanhydrid, versetzt die Lösung mit einem Gemisch von 50 ccm H_2SO_4 und 100 ccm Eisessig und trägt bei 30 bis 40° 60 g Zinkstaub allmählich ein. Die gelbe Farbe des Benzils verschwindet und beim Erkalten scheiden sich weiße Kristallkörner ab. Man gießt in Wasser, saugt nach dem Klären ab und extrahiert den getrockneten Niederschlag mit Äther. Der Ätherrückstand, aus Benzol umkristallisiert, liefert *α-Stilbendiolacetat*, $C_{18}H_{16}O_4$. Weiße Nädelchen. Schmelzp. 153°. Die Mutterlauge enthält ein Gemisch von α- und β-Diacetat. Das *β-Diacetat* bildet feine Nädelchen vom Schmelzp. 110°, die leichter löslich sind als die Kristalle der α-Verbindung. Statt des Zinkstaubes läßt sich bei der Reduktion auch Natriumamalgam oder Magnesiumpulver benutzen. Wird die Schwefelsäure durch Chlorzink ersetzt, so entsteht Benzoin. Die alkoholische Lösung der Diacetate gibt mit alkoholischem Kali Benzoin. Durch langes Kochen mit Essig-

[1]) Ann. Chem. 306, 142—145.

säureanhydrid kann nur ein Teil des β-Diacetates in α-Diacetat umgewandelt werden. *Tr.*

Joseph H. James. Eine elektrolytische Studie über Benzoin und Benzil [1]). — Versuche, die Methylgruppe des Toluols durch elektrolytischen Sauerstoff zu oxydieren, waren ohne Erfolg. Weitere Versuche betrafen die elektrolytische Oxydation von Benzoin. Die größte Ausbeute an Benzoësäure wurde in Natronlaugelösung mit einer normalen Dichte von 0,25 Amp. erzielt. Bei Anwendung größerer Dichte entstanden neben weniger Säure teerige Zersetzungsprodukte. In schwefelsaurer alkoholischer Lösung war bei 0,5 Amp. die Oxydation am günstigsten, in alkoholischer salzsaurer Lösung entstand bei 1 Amp. sowohl Benzoësäure als auch Benzil. Bei der elektrolytischen Reduktion des Benzoins in alkalischer, schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung resultierte in geringer Menge eine bei 205 bis 206° schmelzende Verbindung. Elektrolytische Oxydation des Benzils in alkalischer Lösung mit Dichten von 0,5 bis 1 Amp. gab keine definierbaren Körper, in schwefelsaurer Lösung konnten bis zu 14,5 Proz. Benzoësäure gewonnen werden, während in salzsaurer Lösung selbst bei Steigerung der Dichte bis 7 Amp. nur eine teilweise Zersetzung des Benzils erfolgte. Nichts Definierbares lieferte die elektrolytische Reduktion des Benzils in alkalischer Lösung. In schwefelsaurer Lösung konnten bis zu 31 Proz. reines *Benzoin* erhalten werden. Bei anhaltender Reduktion entstand auch ein bei 205 bis 206° schmelzender *Körper*, $C_{38}H_{24}O$, der mit dem aus Benzoin durch Reduktion gewonnenen Produkte identisch zu sein scheint. Auch in salzsaurer Lösung entstand fast reines Benzoin. *Tr.*

Hans von Liebig. Kondensation von Benzil und Benzoin mit Resorcin [2]). — Verfasser gibt folgende vorläufige Mitteilung, um mit den Arbeiten von Japp und Meldrum nicht in Kollision zu kommen. Als Benzil mit Resorcin zwölf Stunden auf 160° erhitzt wurde, entstand ein Reaktionsprodukt, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol farblose, rhombische Blättchen liefert. Die *Verbindung* entspricht der Formel

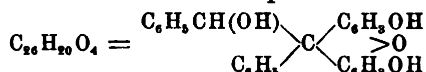


$$C_{38}H_{26}O_6 = \left(C_6H_5C\!\left\langle\begin{matrix} C_6H_3OH \\ >O \\ C_6H_3OH \end{matrix}\right.\right)_2,$$

sie schmilzt bei 168°. Durch Erhitzen mit Chlorzink konnte die Substanz nicht in einen fluoreszierenden Körper übergeführt werden. Löst man den Körper durch Kochen mit Natronlauge,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 21, 889—910. — [2]) Ber. 32, 2332—2335.

so scheidet Salzsäure aus der Lösung einen kristallinischen Niederschlag ab, der in Benzol unlöslich ist. Löst man diesen Niederschlag in heißem Alkohol, so kommt man zu Kristallen von der Formel $C_{38}H_{26}O_6 + 11\,H_2O$. Schmilzt man obigen Körper mit Natronlauge und Chlorzink, löst die Schmelze in NaOH und fällt mit Salzsäure aus, so erhält man dunkle, rote Flocken vom Schmelzp. 114°. Dieselben entsprechen der Formel $C_{38}H_{26}O_6 + 1^1/_2\,H_2O$ und zeigen in alkalischer verdünnter Lösung Fluorescenz, färben tierische Faser salmrot bis braun, geben ein gelbes Nitroderivat und ein rotes Bromderivat. Aus den sauren Filtraten scheiden sich noch gelb gefärbte Flocken von der Formel $C_{38}H_{26}O_6 + 2\,H_2O$ ab. Verfasser beschreibt dann einen intensiv blau fluorescierenden Körper, den er aus der Benzilschmelze in sehr geringer Menge erhielt. Aus Benzoin und Resorcin entstand beim sechsstündigen Erhitzen auf 180° eine Schmelze, die, mit Natronlauge gekocht, eine alkalische Flüssigkeit lieferte, aus der Mineralsäuren einen roten, flockigen Farbstoff abschieden. Der unlösliche Teil der Schmelze gab beim Umkristallisieren aus Alkohol schmutzigweiße *Nadeln* vom Schmelzp. 134° und der Formel



Der Körper bildet leicht Brom- und Nitroderivate. Als bei einem zweiten Versuche die mit NaOH erwärmte Schmelze drei Wochen stehen blieb, war die Masse in heißer NaOH löslich geworden. Die erkaltete Flüssigkeit lieferte ein prachtvoll violettblau schimmerndes Natriumsalz. Mit Säuren erhält man die natriumfreie Verbindung als hellbraunes, allmählich erstarrendes Harz. *Tr.*

Francis R. Japp u. Alexander Findlay. Kondensationen von Anhydracetonbenzil und seinen Analogen mit Aldehyden[1]. — Läßt man eine Mischung von Anhydracetonbenzil (Formel I) mit Benzaldehyd und absolutem Alkohol, in dem KOH gelöst ist (0,25 g auf 60 ccm), in einem geschlossenen Gefäße unter zeitweiligem Schütteln stehen, so erhält man *Benzylidenanhydracetonbenzil*, $C_{24}H_{18}O_2$ (Formel II).



Gelbe, sechsseitige Blätter. Schmelzp. 230°. Gibt beim Kochen mit rauchender HJ gelbe Nadeln vom Schmelzp. 182°, wahrscheinlich *Benzylidendiphenylcyklopentenon*, $C_{24}H_{18}O$ (Formel III).

[1]) Chem. Soc. J. 75, 1017—1027.

Aus Anhydracetonbenzil und Cuminaldehyd erhält man *Cumylidenanhydracetonbenzil*, $C_{27}H_{24}O_2$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 148°. In analoger Weise liefert Zimtaldehyd das *Cinnamylidenanhydracetonbenzil*, $C_{26}H_{20}O_2$. Gelbe, federartige Kristalle, Schmelzp. 222°. *Benzylidenanhydracetonbenzil-α-carbonsäure*, $C_{25}H_{18}O_4$, erhält man aus Anhydracetonbenzil-β-carbonsäure und Benzaldehyd (Formel IV).

III. $C_6H_5.C{=}CH$ / $>CO$ / $C_6H_5.CH.C{=}CH.C_6H_5$

IV. $C_6H_5.C{=}C{-}COOH$ / $>CO$ / $C_6H_5.C(OH)C{=}CHC_6H_5$

V. $C_6H_5.C{=}C{-}CH_2COOH$ / $>CO$ / $C_6H_5.C(OH).C{=}CH.C_6H_5$

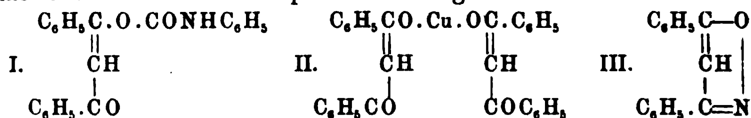
VI. $C_6H_5.C{=}CH$ / $>CO$ / $C_6H_5.C(OH).CH$ / $C_6H_5CO.C(OH).C_6H_5$

Gelbe Nadeln, Schmelzp. 245°. *Benzyliden-α-anhydrobenzillävulinsäure*, $C_{26}H_{20}O_4$, aus α-Anhydrobenzillävulinsäure und Benzaldehyd gebildet. Weiße Nadeln, Schmelzp. 214 bis 216°. Aus Anhydracetonbenzil, Benzil und alkoholischem KOH entsteht das früher schon dargestellte *Anhydracetondibenzyl* (Formel VI). Acetonbenzil und Benzaldehyd gaben Benzylidenanhydracetonbenzil, während Benzil und Benzylidenaceton das *Desylenbenzylidenaceton*, $C_{24}H_{18}O_2 = C_6H_5CO.C(C_6H_5){:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ lieferten. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 200°. *Tr.*

Johannes Wislicenus in Verbindung mit Bruno Löwenheim, Paul Schmidt und Harry Edward Wells. Über die isomeren Formen des Dibenzoylmethans[1]). — Aus Benzalacetophenondibromid und alkoholischer Kalilauge entsteht nicht, wie man erwarten sollte, Monobrombenzalacetophenon, sondern neben geringen Mengen Dibenzoylmethan resultierte als Hauptprodukt ein Isomeres des letzteren, $C_{15}H_{12}Br_2O + 2KOH = 2KBr + H_2O + C_{15}H_{12}O_2$. Das nach Claisen bereitete Benzalacetophenon, $C_6H_5CH{:}CH.COC_6H_5$, gibt mit Brom in Chloroform das *Dibromid*, $C_{15}H_{12}Br_2O = C_6H_5CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$, welches schneeweiße Kriställchen vom Schmelzp. 156,5 bis 157,5° bildet. Läßt man auf das in 20 Tln. Alkohol gelöste Dibromid etwa 3 Mol. KOH in 14proz. Lösung einwirken, sättigt nach vollendeter Reaktion mit CO_2 das freie Alkali, destilliert dann den größten Teil des Alkohols ab und versetzt den dickflüssigen Rückstand mit Äther, so scheidet sich ein hell ziegelrot gefärbtes Gemisch von Kaliumsalzen ab. Dieses enthält neben Bromid und Carbonat etwas benzoësaures Salz und geringe Mengen eines intensiv ziegelroten

[1]) Ann. Chem. 308, 219–263.

Salzes einer hellgelben, noch nicht näher untersuchten Säure. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird dann vom Äther befreit und die abgeschiedene Kruste schließlich wiederholt aus 90 proz. Weingeist, später aus Methylalkohol oder Petroläther (60 bis 70°) umkristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man ölige, allmählich kristallinisch werdende Substanzen. Diese so gewonnenen Kristalle schmelzen bei 77 bis 78°, entsprechen der Formel $C_{15}H_{12}O_2$ und lassen sich durch verdünnte Natronlauge in zwei Isomere trennen. Der alkalilösliche Anteil kann durch Mineralsäure aus der alkalischen Flüssigkeit wieder ausgefällt werden. Kocht man die alkoholische Lösung des obigen Dibromids, $C_{15}H_{12}Br_2O$, mit Kaliumacetat, so gelangt man zum *Monobrombenzalacetophenon*, $C_{15}H_{11}BrO$. Gelbe Prismen. Schmelzp. 43 bis 44°. Durch halbstündiges Erwärmen mit der weingeistigen Lösung von 1 Mol. NaOH auf dem Wasserbade erhält man das neue Isomere, $C_{15}H_{12}O_2$, das kleine Mengen des alten Dibenzoylmethans enthält, was durch die Eisenchloridreaktion erkannt wird. Das bekannte sogenannte Dibenzoylmethan hat nicht, wie Perkin angibt, den Schmelzp. 81°, sondern 77,5 bis 78°. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen verdünnte Alkalilauge, gegen Eisenchlorid und Kupferacetat. $FeCl_3$ gibt mit dem alten Dibenzoylmethan sofort eine intensiv violett kirschbraunrote Färbung, während das neue Isomere zunächst gar nicht gefärbt wird. Mit alkoholischem Kupferacetat reagiert gleichfalls nur das alte Dibenzoylmethan und liefert damit eine graugrüne *Kupferverbindung*, $(C_{15}H_{11}O_2)_2Cu$, die sich vorzüglich zur Trennung der beiden Isomeren eignet. Gegen Eisessig und Essigsäureanhydrid verhalten sich beide Isomere indifferent. Durch Phenylisocyanat wird das neue Isomere nicht verändert, während das alte Dibenzoylmethan damit ein *Urethan*, $C_{22}H_{17}NO_3$ (Schmelzp. 181°), gibt. Das sogenannte alte Dibenzoylmethan ist ein Ketoenol und zwar *α-Oxybenzalacetophenon*, $C_6H_5C(OH):CH.COC_6H_5$, und ergaben sich für das Urethan und die Kupferverbindung die Formeln I und II.



Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geben beide Isomere CO_2 und Benzoësäure. Durch $KMnO_4$ in Benzollösung werden beide Isomere in Benzoësäure und Benzoylameisensäure gespalten, doch erfolgt bei dem neuen Isomeren die Spaltung außerordentlich viel träger. Beide Isomere destillieren für sich so gut wie

unverändert. Beide Isomere, deren Darstellungsmethode unter Benutzung der obigen Angaben sich wesentlich verbessern läßt, sind nicht als Tautomere zu betrachten. Löst man das neue Isomere in konzentrierter Schwefelsäure und fällt nach einigem Stehen mit eiskaltem Wasser, so erhält man α-Oxybenzalacetophenon. Alkalilauge zersetzt beide Isomere in Aceton und Benzoësäure, schmelzendes Alkali in Benzoësäure und Methan. Bei Einwirkung von 1 Mol. Brom auf beide Isomere erhält man *Monobromdibenzoylmethan*, $C_{15}H_{11}BrO_2$ (Nadeln, Schmelzp. 93°), während überschüssiges Brom *Dibromdibenzoylmethan*, $C_{15}H_{10}Br_2O_2$ (flache Prismen, Schmelzp. 94 bis 95°), liefert. Kocht man die weingeistigen Lösungen der beiden Isomeren mit salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht unter Freiwerden von HCl das *αγ-Diphenylisoxazol*, $C_{15}H_{11}NO$ (Formel III). Blättchen, Schmelzp. 140,5 bis 141°, während freies Hydroxylamin im Überschuß als Hauptprodukt das *Oxim*, $C_{15}H_{13}NO_2$ (Prismen, Schmelzp. 165°), liefert, das mit Phenylisocyanat ein bei 132° schmelzendes, in Nadeln kristallisierendes *Additionsprodukt*, $C_{22}H_{18}N_2O_3$, gibt. Mit Phenylhydrazin geben beide Isomere das *2.3.5-Triphenylpyrazol*, $C_{22}H_{16}N_2$, vom Schmelzp. 137 bis 138°, mit Hydrazin das *3.5-Diphenylpyrazol*, $C_{15}H_{12}N_2$, vom Schmelzp. 199 bis 200°. Mit freiem Semicarbazid entstehen aus den Isomeren das *Semicarbazon* des *α-Oxybenzalacetophenons*, $C_{16}H_{15}N_3O_2$ (Schmelzp. 187° unter Zersetzung), und das obige Diphenylpyrazol (Schmelzp. 199 bis 199,5°). Das Semicarbazon gibt beim kurzen Erhitzen mit Alkohol und konzentrierter HCl das Chlorwasserstoffsalz des 3.5-Diphenylpyrazols, $C_{15}H_{13}N_2Cl$, vom Schmelzp. 232 bis 233°. Aus den vorstehenden Angaben ergibt sich, daß das Claisensche Dibenzoylmethan nicht als Diketon, $C_6H_5CO.CH_2COC_6H_5$, sondern als Enolketon, $C_6H_5C(OH):CH.COC_6H_5$, d. h. als α-Oxybenzalacetophenon, aufzufassen ist. Das Isomere könnte möglicherweise das wahre Dibenzoylmethan darstellen, hiergegen spricht jedoch das Verhalten dieser Verbindung gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. s. w. Vielleicht ist demnach das neue Isomere, wie es auch Löwenheim schon getan, als eine Verbindung von der Formel $C_6H_5CH.CH.COC_6H_5$ (mit $\diagdown O \diagup$ zwischen den beiden CH) aufzufassen. *Tr.*

C. Paal u. Herm. Stern. Über zwei isomere Chlordiphenacyle[1]). — Solche Körper sind von W. Staedel und L. Rügheimer vor mehr als 20 Jahren bereits dargestellt worden und

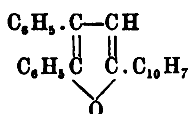
[1]) Ber. 32, 530—531.

entstehen durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf in Äther gelöstes Chloracetophenon, oder wenn man eine alkoholische Lösung des letzteren mit Natriumalkoholat behandelt. Daß diese beiden isomeren Körper, die bei dieser Reaktion entstehen, Chlordiphenacyle sind, beweist die Reduktion, welche bei beiden zum *Diphenacyl*, $C_{16}H_{14}O_2$, vom Schmelzp. 145 bis 146° führt. Die beiden isomeren *Chlordiphenacyle*, $C_{16}H_{13}ClO_2$, schmelzen bei 117° bezw. 154 bis 155° und zeigen den Bromdiphenacylen analoges Verhalten. *Tr.*

C. Paal und Herm. Stern. Über Joddiphenacyl[1]. — Das *Phenacyljodid* oder ω-Jodacetophenon, $C_8H_7OJ = C_6H_5COCH_2J$, erhält man, wenn man ω-Chlor- oder Bromacetophenon in absolut alkoholischer Lösung mit konzentrierter, wässeriger Jodkaliumlösung gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Es bildet ein schwach gelbliches, schweres Öl, das bei Winterkälte erstarrt und am Lichte langsam unter Freiwerden von Jod zersetzt wird. Versetzt man das Phenacyljodid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumalkoholat in ganz geringem Überschuß, so erhält man das *Joddiphenacyl*, $C_{16}H_{13}JO_2 = C_6H_5COCHJ.CH_2.COC_6H_5$. Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 215°. Ein weiteres isomeres Joddiphenacyl konnten Verfasser nicht isolieren. *Tr.*

Alexander Smith. Über Cyankalium als Kondensationsmittel[2]. — Im Anschluß an frühere Arbeiten, bei denen Verfasser Cyankalium zum Kondensieren von Benzoin mit aromatischen Ketolen benutzte, hat Verfasser die Reaktion auf ihre allgemeinere Anwendbarkeit geprüft und gefunden, daß dieses Reagens nicht immer brauchbar ist. Anstatt Benzoin wurden Mandelsäurenitril, Benzoylcarbinol, Furoin und Triphenylcarbinol benutzt, während das Acetophenon bei diesen Versuchen durch Acetomesiton, Acetonaphton, Benzoylaceton, Benzylcyanid, Campher, Fettketone, Chinaldin u. s. w. ersetzt wurde. Eine Umsetzung gelang jedoch nur bei den folgenden Körpern: *Desyl-α-acetonaphton*, $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(COC_6H_5).CH_2COC_{10}H_7$, entsteht, wenn man α-Acetonaphton mit Benzoin in 50 proz. Alkohol unter Zusatz von etwas CNK am Rückflußkühler erhitzt. Weiße, sternförmig gruppierte Nadeln (aus Benzollösung mit Petroläther ausgefällt). Schmelzp. 151°. Löst man Desyl-α-naphton in konzentrierter H_2SO_4 und gießt nach einstündigem Stehen in Wasser, so erhält man das *Diphenyl-α-naphtylfurfuran*, $C_{26}H_{18}O$. Weiße Nadeln (aus Petroläther). Schmelzp. 96°.

[1]) Ber. 32, 532—533. — [2]) Amer. Chem. J. 22, 249—255.



Erhitzt man Desyl-α-acetonaphton mit alkoholischem Ammoniak im Rohre auf 200 bis 220°, so gewinnt man das *Diphenyl-α-naphtylpyrrol*, $C_{26}H_{19}N$. Weiße Nadeln, Schmelzp. 122°. *Desyl-β-acetonaphton*, $C_{26}H_{20}O_2$, aus β-Acetonaphton analog der α-Verbindung dargestellt. Weiße Nadeln. Schmelzp. 155°. Verfasser hat ferner nachgewiesen, daß häufig Schmelzen der Komponenten bei Anwesenheit von gepulvertem Cyankalium oder Kaliumhydroxyd bessere Ausbeuten liefern, als wenn man mit Lösungsmitteln arbeitet. Es wurden so das Desylacetophenon, Desyl-α-acetonaphton, sowie Desylacetomesiton bereitet. *Desylacetomesiton*, $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5CH(COC_6H_5).CH_2CO.C_6H_2(CH_3)_3$, erhalten aus Benzoin, Acetomesiton und wenig Cyankalium. Weiße Nadeln. Schmelzp. 115°. Mittels Schwefelsäure entsteht hieraus das *Diphenylmesitylfurfuran*, Nadeln, Schmelzp. 87°, mit alkoholischem Ammoniak das *Diphenylmesitylpyrrol*, $C_{25}H_{23}N$, Nadeln, Schmelzp. 188°. Als Benzylcyanid und Benzoin mit Cyankalium geschmolzen wurden, entstand Benzalbenzylcyanid (Schmelzp. 86°), eine geringe Menge einer gelben, amorphen Substanz, ferner Diphenylbernsteinsäurenitril und eine von Schleußner schon dargestellte Verbindung, $C_6H_5CH(CN)C_6H_5CH(OH)C_6H_5.C_6H_5CHCN$, vom Schmelzp. 181°. Das Dibromadditionsprodukt vom Benzalbenzylcyanid hat nach Verfasser den Schmelzp. 149 bis 150°, während Meyer und Frost dafür den Schmelzp. 129 bis 130° angeben. *Tr.*

Ed. Lippmann und F. Fleißner. Über die Ketone des Anthracens[1]). — Als Verfasser die theoretisch erforderliche Menge $AlCl_3$ in einer Lösung von Anthracen in viel CS_2 suspendierten und dann die für 1 Mol. sich berechnende Menge Benzoylchlorid langsam eintropfen ließen, gelangten sie, nachdem die Reaktion schließlich auf dem Wasserbade zu Ende geführt war, zu einem schmierigen Produkte, das nach dem Extrahieren mit Alkohol und wiederholtem Umkristallisieren des Rückstandes aus Xylol ein *Dibenzoylanthracen*, $C_{28}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(COC_6H_5)_2$, ergab. Gelbe bis braune Nadeln, die über 300° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst werden. Der oben erwähnte alkoholische Auszug des unreinen Reaktionsproduktes enthält eine kleine Menge Benzoylanthracen. Verfasser

---

[1]) Ber. 32, 2249—2251.

haben dieses Produkt in einem besonderen Versuche isoliert und erhielten unter besonderen Versuchsbedingungen 25 bis 50 Proz. dieses *Benzoylanthracens* oder *Anthraphenons*, $C_{21}H_{14}O = C_{14}H_{9}.COC_{6}H_{5}$. Dasselbe bildet hellgelbe Nadeln (aus Benzol), Schmelzp. 138°, mit konzentrierter Schwefelsäure gibt es eine blaugrüne Färbung. Die Hydrierung des Anthraphenons wurde mit Natrium in amylalkoholischer Lösung ausgeführt und soll über diese Versuche später berichtet werden. *Tr.*

R. Boehm. Über Filicinsäure [1]). — Bei Einwirkung von Zink und Natronlauge auf Filixsäure entsteht, wie Verfasser früher [2]) gezeigt hat, neben flüchtigen Fettsäuren und vier homologen Phloroglucinen die *Filicinsäure*, $C_{8}H_{10}O_{3}$, die in farblosen Würfeln oder Oktaëdern kristallisiert, Schmelzp. 212 bis 215°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt. Zersetzt kohlensaure Alkalien und Erden, wird durch $FeCl_{3}$ rot gefärbt. Erwärmt man die alkoholische Lösung mit farblosem Anilin, so färbt sich die Lösung prachtvoll violett, während man beim Erwärmen der festen Säure mit wenig Eisessig und Anilin eine smaragdgrüne Färbung erhält. Die Salze sind sämtlich amorph. In unbefriedigender Ausbeute erhält man die gut kristallisierenden Äther: *Monomethyläther*, $C_{9}H_{12}O_{3} = C_{8}H_{9}(OCH_{3})O_{2}$. Farblose, seideglänzende Prismen. Schmelzp. 208°. *Äthyläther*, $C_{10}H_{14}O_{3}$. Dünne, glänzende Prismen. Schmelzp. 215°. Bei Behandlung der Filicinsäure mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl entstanden meist ölige Produkte, nur einmal resultierte in geringer Menge ein kristallinischer Körper vom Schmelzp. 78°. Aus dem obigen Äthyläther erhält man mit Jodäthyl, KOH und absolutem Alkohol den *Filicinsäurediäthyläther*, $C_{12}H_{18}O_{3} = C_{8}H_{8}(OC_{2}H_{5})_{2}O$. Farblose, quadratische Tafeln oder lange Prismen. Schmelzp. 103 bis 105°. Beim Kochen von Filicinsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht *Diacetylfilicinsäure*, $C_{12}H_{14}O_{5} = C_{8}H_{8}(OCOCH_{3})_{2}O$. Dünne Prismen oder große, schief-sechseckige Tafeln. Schmelzp. 82 bis 85°. Bei der Oxydation der Filicinsäure mit $KMnO_{4}$ erhält man neben kleinen Mengen von CO_{2}, Isobuttersäure und Essigsäure als Hauptprodukt Dimethylmalonsäure. Bereits in der Kälte geht Filicinsäure bei Behandlung mit PCl_{5} in ein alkaliunlösliches, gegen Wasser und andere Lösungsmittel auch in der Wärme beständiges *Filicinsäuredichlorid*, $C_{8}H_{8}Cl_{2}O$, über. Farblose, rhombische Platten. Schmelzp. 79 bis 80°. Nebenbei entsteht ein

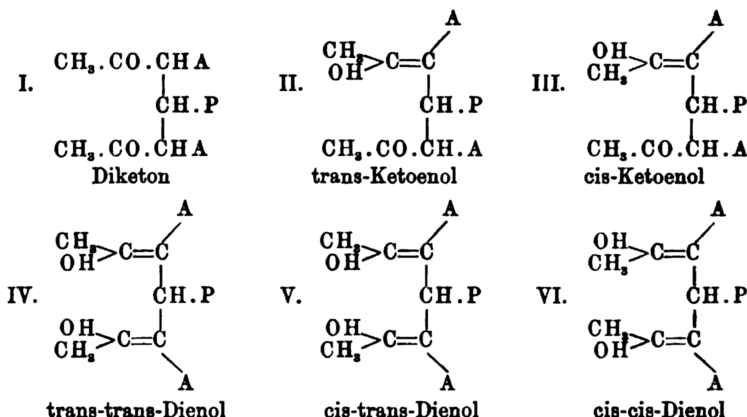
---

[1]) Ann. Chem. 307, 249—282. — [2]) Daselbst 302, 171; JB. f. 1898, S. 1741.

phosphor- und chlorhaltiger Äther von der Formel $C_8H_9(OPOCl_2)O_2$, der auch direkt aus der Säure und $POCl_3$ in der Kälte erhalten werden kann und Prismen bildet, die zwischen 158 bis 160° dünnflüssig werden. Beim Bromieren von Filicinsäure in absolut alkoholischer Lösung entsteht *Dibromfilicinsäure*, $C_8H_8Br_2O_3$. Besser erhält man dies Bromprodukt, wenn man die Säure in Eisessig unter Eiskühlung mit 2 Mol. Brom behandelt. Große, farblose Prismen. Schmelzp. 147 bis 148°. Gehen leicht in Monobromfilicinsäure über. Überschüssiges Brom gibt mit trockener oder in Eisessig gelöster Filicinsäure *Tribromfilicinsäure*, $C_8H_7Br_3O_3$, neben geringen Mengen von Tetrabromfilicinsäure. Glänzende, rhombische Tafeln oder Prismen (aus CS_2). Schmelzp. 132°. *Monobromfilicinsäure*, $C_8H_7BrO_3$, erhält man, wenn Di-, Tri- oder Tetrabromfilicinsäure mit Wasser oder Eisessig gekocht werden. Orangerote, quadratische Tafeln und Würfel, die sich über 250° zersetzen. Bei der Reduktion von Monobromfilicinsäure entsteht Filicinsäure, bei der Oxydation Dimethylmalonsäure neben kleinen Mengen flüchtiger Fettsäuren. Durch Einwirkung von 6 Tln. Brom auf eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von Filicinsäure in Kalilauge entsteht *Tetrabromfilicinsäure*, $C_8H_6Br_4O_3$. Dieselbe kann auch durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Di- bezw. Tribromfilicinsäure erhalten werden. Sie bildet sechseckige Tafeln, Schmelzp. 139° und wird in alkoholischer Lösung durch $FeCl_3$ nicht mehr gefärbt. Die Tetrabromfilicinsäure ist als *Dimethyltetrabromcyklohexan-1.3.5-trion* zu betrachten. Mit 10 proz. Lauge zersetzt, liefert die Tetrabromfilicinsäure das *Hexabromdimethylacetylaceton*, $C_7H_6Br_6O_2 = (CH_3)_2C(COCBr_3)_2$, neben einer *Säure*, $C_7H_7BrO_3$. Letztere bildet seideglänzende Prismen. Schmelzp. 179 bis 180°; sie enthält $1^1/_2$ Mol. H_2O, das Baryumsalz, $(C_7H_6BrO_3)_2Ba$, besteht aus sehr feinen und kleinen farblosen Nadeln. Das Hexabromdimethylacetylaceton entsteht aus Tetrabromfilicinsäure nur zu 20 Proz., besser erhält man es aus Filicinsäure direkt, wenn man diese, fein gepulvert, unter gutem Umrühren in einen großen Überschuß von Brom einträgt und nach einigem Stehen 15 proz. NaOH bis zur stark alkalischen Reaktion zugibt. In dem Filtrate vom Hexabromid finden sich Bromoform und Dimethylmalonsäure. Das Hexabromid bildet glänzende Kristalle vom Schmelzp. 149 bis 150°. Um den Beweis zu erbringen, daß obiger Körper ein Dimethylacetylacetonderivat darstellt, wurde Dimethylacetylaceton bromiert und lieferte zunächst das *Tetrabromdimethylacetylaceton*, $C_7H_8Br_4O_2$ (Prismen, Schmelzp. 78°), das durch Brom und Natronlauge in das obige

Hexabromid übergeht und in den Eigenschaften mit dem aus der Filicinsäure erhaltenen Bromide vollkommen übereinstimmte. Eine *Tetrachlorfilicinsäure*, $C_8H_6Cl_4O_3$, läßt sich leicht durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung der Säure bereiten. Sie bildet Prismen vom Schmelzp. 83 bis 84°, ist unbeständig gegen Wasser und zerfällt durch letzteres in CO_2 und symmetrisches *Tetrachlordimethylacetylaceton*, $C_7H_8Cl_4O_2$. Diamantglänzende Prismen. Schmelzp. 95 bis 96°. *Tr.*

Robert Schiff. Darstellung und Konfiguration der sechs isomeren inaktiven Benzalbisacetylacetone[1]). — Die sechs theoretisch möglichen inaktiven Formen des Benzalbisacetylacetons lassen sich, wenn man sich für Acetyl (A) und Phenyl (P) eingesetzt denkt, in folgender Weise aufstellen:



Die Bezeichnungen cis und trans beziehen sich auf Hydroxyl und Acetyl, „cis" bedeutet, daß diese Gruppen plansymmetrisch, „trans", daß sie zentrisymmetrisch sind. Aus VI wurde eine beständige, der Ketoform I entsprechende Verbindung (Schmelzp. 163°) dargestellt, die weder in der Kälte, noch in der Hitze mit $FeCl_3$ sich färbt. Eine zweite Verbindung (Schmelzp. 182°) wurde bereitet, die der Ketoenolform II entspricht, in der Kälte erst nach langer Zeit, in der Wärme aber sogleich die Eisenreaktion gibt. Eine sich ähnlich wie II verhaltende, der cis-Ketoenolform III entsprechende Verbindung vom Schmelzp. 123° wurde gleichfalls dargestellt. Ferner eine aus II entstehende, augenblicklich tiefrote Eisenreaktion zeigende Verbindung, die cis-trans-Dienolform IV vom Schmelzp. 91°. Aus III erhält man eine augenblicklich tief-

[1]) Ann. Chem. 309, 206—232.

rote Eisenreaktion liefernde Verbindung der cis-trans-Dienolform V, verschieden von IV, aber bei 93° schmelzend. Eine Verbindung vom Schmelzp. 125°, die sofort Eisenreaktion gibt, scheint der cis-cis-Dienolform zu entsprechen. Außerdem wurde noch eine bei 168° schmelzende Verbindung, die vielleicht dem allelotropen Gleichgewichtszustande zwischen II und IV entspricht, erhalten, sowie eine Verbindung vom Schmelzp. 110 bis 112°, die den allelotropen Gleichgewichtszustand zwischen III und V darstellt. *Synthese der Benzalbisacetylacetone im allgemeinen.* Läßt man Acetylaceton (2 Mol.) und Benzaldehyd (1 Mol.) mit 70 proz. Weingeist und Piperidin (1 bis 2 Proz. des Ganzen) stehen, so erstarrt das Ganze nach zwei bis drei Tagen zu einer Kristallmasse. Man saugt alle drei bis vier Tage vom Ausgeschiedenen ab, wäscht mit 50 proz. Weingeist aus und stellt die Mutterlauge wieder zur Kristallisation bei Seite. Erwärmen der Mutterlauge beschleunigt die Abscheidungen, verschiebt aber die Konstitution des entstehenden Isomeriegemisches. Je nach der Vorbehandlung des Acetylacetons oder der zufälligen Umgebungstemperatur während der Reaktion schwankt der Schmelzpunkt des farblosen Rohproduktes (118 bis 130°, 125 bis 160°, 150 bis 168°). Durch Benzol trennt man in zwei Hauptanteile vom Schmelzp. 168° bezw. 120 bis 123°. Die alkoholischen Mutterlaugen, aus denen sich auch beim längeren Stehen keine Abscheidungen mehr ergaben, liefern, wenn man den Alkohol abdampft, auf Zusatz von Wasser ein langsam erstarrendes Öl, das aus Benzol-Ligroin dicke, glasglänzende Kristalle (Schmelzp. 125°) gibt. Läßt man obige Ingredienzien längere Zeit bei 0° aufeinander einwirken, so entsteht vorwiegend die bei 122 bis 123° schmelzende Verbindung und kaum die Substanz vom Schmelzp. 168°, während in den Mutterlaugen sich die Verbindung vom Schmelzp. 125° findet. Bei derselben Synthese in der Wärme entsteht fast nur die Substanz vom Schmelzp. 168°. Diese drei Körper (Schmelzp. 122°, 168°, 125°), deren Bereitung man demnach in der Hand hat, bilden das Ausgangsmaterial für die Darstellung der angeführten sechs Isomeren. *Ketoenolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$ (Formel II). Schmelzp. 182 bis 183°. Zu seiner Darstellung dient die Substanz vom Schmelzp. 168°, die man mit etwa 2 Tln. Benzol im Digestor auf 170 bis 200° erhitzt. Leichte Blättchen vom Schmelzp. 182 bis 183°, die beim Zerreiben stark elektrisch werden und durch Alkohol in die Mischform vom Schmelzp. 168° zurückverwandelt werden. Wird fein gepulverte Ketoenolverbindung vom Schmelzp. 182° oder die Mischform (Schmelzp. 168°) mit ganz absolutem Alkohol übergossen und

unter guter Kühlung eine kalte, absolut alkoholische Lösung von wenig mehr als einem Atomgewicht Natrium zugegeben und das Ganze in dünnem Strahle in stark verdünnte, mit Eisstücken gekühlte Schwefelsäure (4 Proz.) unter Rühren eingetragen, so erhält man ein Produkt, das, aus Ligroin (70 bis 80°) umkristallisiert, lange, zu Gruppen vereinigte Prismen (Schmelzp. 91 bis 92°) liefert, die das *trans-trans-Dienol*, $C_{17}H_{20}O_4$, darstellen. Gibt in alkoholischer Lösung mit $FeCl_3$ eine tief karmoisinrote Färbung. Die Dienolverbindung ist wenig beständig, beim Aufbewahren erhöht sich ihr Schmelzpunkt. Beim Schmelzen verwandelt sie sich unter partieller Ketonisierung in die bei 168° schmelzende Substanz. Läßt man auf die Ketoenolform (182°) oder die Mischform (168°) oder das Dienol (91°) kalte, verdünnte Lauge oder 95 proz. Alkohol mit 2 At.-Gew. Na reagieren, so entsteht ein inneres *Anhydrid des Dienolbenzalbisacetylacetons*, $C_{17}H_{18}O_3$. Dasselbe bildet einen farblosen, sehr dicken Sirup und gibt keine Eisenreaktion mehr. Bleibt das dicke, ölige Anhydrid einige Zeit mit 5 proz. NaOH in Berührung, so entsteht unter Essigsäureabspaltung das von Knoevenagel beschriebene *3-Methyl-5-phenyl-Δ_2-cyklohexenon*, $C_{13}H_{14}O$. Leichtflüssiges, farbloses Öl. Das *cis-Ketoenolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, bildet sich, wie oben schon bemerkt, bei niederen Anfangstemperaturen. Feine Nadeln. Schmelzp. 123°. Die alkoholische Lösung gibt erst beim Erhitzen mit $FeCl_3$ eine Färbung. Löst man die Substanz in kalter, verdünnter Natronlauge, so erhält man aus der filtrierten, unter Kühlung angesäuerten Flüssigkeit ein Gemisch von unveränderter Substanz mit dem Dienol (93 bis 94°). Gibt man zu der cis-Ketoenolverbindung (Schmelzp. 123°), nachdem sie fein gepulvert ist, absoluten Alkohol, kühlt mit Eis, fügt dann eine gleichfalls abgekühlte 2 proz. Lösung von etwas weniger als 2 At.-Gew. Na in ganz absolutem Alkohol hinzu und gießt in dünnem Strahle die Lösung in mit viel Eis vermischte 5 proz. Schwefelsäure, so resultiert das *cis-trans-Dienol*, $C_{17}H_{20}O_4$. Dasselbe bildet aus Benzol auf Zusatz von Ligroin ein feines, weißes Kristallpulver vom Schmelzp. 93 bis 94°. Verändert beim Erhitzen seinen Schmelzpunkt. Das *cis-cis-Dienolbenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$, findet sich bei der Synthese der Benzalbisacetylacetone, die bei gewöhnlicher oder niedriger Temperatur ausgeführt ist, in den letzten abgedampften Mutterlaugen. Große, harte, glasglänzende Prismen. Schmelzp. 125 bis 126°. Die Verbindung ist sehr beständig. Übergießt man sie, fein gepulvert, mit 8 bis 10 Tln. rauchender HCl und erwärmt auf dem Wasserbade, bis

alles kristallinisch erstarrt, so erhält man *Diketobenzalbisacetylaceton*, $C_{17}H_{20}O_4$. Feine, seidenglänzende Nadeln (aus Benzol-Ligroin). Schmelzp. 163°. Das maleïnoide cis-Ketoenol (123°) kann man durch rauchende HCl in das fumaroide trans-Ketoenol (Schmelzp. 182°) verwandeln. Das Diketoisomere (163°) wird durch Einwirkung von Natrium (2 At.) in absolutem Alkohol langsam in trans-trans-Dienol (91°) übergeführt, das dann weiter in Methylphenyl-Δ_2-cyklohexenon übergeht. *Tr.*

Anhang: Sulfone. — Elmer P. Kohler und Margaret B. Mac Donald. Disulfone und Ketosulfone[1]). — Disulfone und Ketosulfone vom Typus der beistehenden Formeln:



haben die Verfasser durch Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf Sulfonchloride bezw. Säurechloride dargestellt. *Di-p-tolyldisulfon*, $C_{14}H_{14}S_2O_4 = CH_3.C_6H_4.SO_2.SO_2.C_6H_4CH_3$. 1 Mol. p-toluolsulfinsaures Salz, das mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt ist, wird mit 1 Mol. p-Toluolsulfonchlorid und wenig Äther auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Sulfonchlorides erwärmt. Monokline Tafeln (aus Benzol), Schmelzp. 212°, die von verdünnten Säuren und Alkalien nicht angegriffen, von konzentrierter Kalilauge aber langsam zersetzt werden. *Phenyl-p-tolyldisulfon*, $C_{13}H_{12}S_2O_4 = C_6H_5SO_2.SO_2.C_6H_4CH_3$, erhalten aus Benzolsulfonchlorid und p-toluolsulfinsaurem Salz oder aus p-Toluolsulfonchlorid und benzolsulfinsaurem Salz. Besitzt analoge Kristallform wie das vorige Sulfon, Schmelzp. 166°. *p-Tolyl-p-nitro-o-tolyldisulfon*, $C_{14}H_{13}NS_2O_6 = CH_3.C_6H_4.SO_2.SO_2.C_6H_3CH_3.NO_2$. Große, dicke Prismen (aus Chloroform). Schmelzp. 154°. *Phenyl-p-tolylketosulfon*, $C_{14}H_{12}SO_3 = C_6H_5.CO.SO_2.C_6H_4.CH_3$. Entsteht am besten, wenn man das Sulfinat mit Benzoylchlorid in Äther im geschlossenen Rohr 72 Stunden auf 110° erhitzt. Man erhält die Verbindung als farbloses Öl, das mit Wasser ein bei 80° schmelzendes, festes *Hydrat* liefert. Letzteres, aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert, bildet dicke Nadeln von der Formel $C_{14}H_{14}SO_4 = C_6H_5C(OH)_2.SO_2C_7H_7$. Auch das Alkoholat des Sulfons ist fest und kristallinisch. *Tr.*

C. Willgerodt und O. Waldeyer. Über Jodoso- und Jodoverbindungen des Dijoddiphenylsulfons[2]). — Das *Dijoddiphenylsulfon* entsteht neben Jodbenzolsulfonsäure, wenn man Jodbenzol

[1]) Amer. Chem. J. 22, 219—226. — [2]) J. pr. Chem. [2] 59, 194—197.

unter Kühlung so lange mit einer Lösung von Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure versetzt, bis die ganze Masse fest wird. Gibt man die feste, schwarze Masse zu eiskaltem Wasser, so scheidet sich das Dijoddiphenylsulfon in weißen Flocken aus. Aus Eisessig erhält man es in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 197° anfangen zu schmelzen. Das *Jodidchlorid* erhält man durch Einleiten von Chlor in die Eisessiglösung des Sulfons. Dasselbe bildet eine gelbe, kristallinische Masse, die sehr leicht das Chlor wieder abgibt. Beim Verreiben des Jodidchlorides mit Natronlauge entsteht das *Jodjodosodiphenylsulfon*, $C_{12}H_8SO_3J_2 = J.C_6H_4SO_2.C_6H_4JO$. Hellgelbe, amorphe Masse, deren Zersetzungspunkt bei etwa 184° liegt. Scheint mit Eisessig ein Acetat zu bilden. Kocht man die Jodosoverbindung so lange mit Wasser, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden ist, so bildet sich *Jodjododiphenylsulfon* neben Dijoddiphenylsulfon. Dem Gemenge kann man das letztgenannte Produkt durch Kochen mit Eisessig entziehen. Man erhält so die Jodoverbindung als weiße, amorphe Substanz, die bei 200° verpufft. Die Jodoverbindung gibt bei der Oxydation mit unterchloriger Säure das *Dijododiphenylsulfon*, $C_{12}H_8SO_4J_2 = (C_6H_4JO_2)SO_2$. Weißes, schwer lösliches Produkt, das beim langsamen Erhitzen gegen 212°, bei raschem Erhitzen gegen 215 bis 217° explodiert. Die Darstellung einer p-Jodosobenzolsulfonsäure gelang den Verfassern nicht. *Tr.*

Arthur Michael. Über die Ersetzung des Natriums im Natriumphenylsulfonessigester durch Alkyle [1]). — Im Hinblick darauf, daß die Ausführbarkeit der vom Verfasser und Corney bezw. Palmer [2]) entdeckten Methode zur Synthese von Homologen des Sulfonesters, seinerzeit von R. Otto und A. Rössing [3]) bestritten wurde, hat Verfasser die früheren Versuche mit *Phenylsulfonessigester* durch R. L. Burbank wiederholen lassen, wobei die früher angegebenen Resultate bestätigt wurden. Es ergab sich dabei, daß man zur Ausführung der Synthesen am besten das Natriumäthylat zu einer Lösung des Sulfonesters in warmem, absolutem Alkohol hinzufügt. Zur weiteren Bestätigung der Synthese wurden auf gleiche Weise aus *Paratolylsulfonessigester* Homologe dargestellt. *Wt.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] 60, 96. — [2]) Amer. Chem. J. 5, 183; 7, 65; Ber. 23, 669; JB. f. 1883, S. 1036f.; f. 1885, S. 1599; f. 1890, S. 1819f. — [3]) Ber. 22, 1447; 23, 1647; JB. f. 1889, S. 1715f.; f. 1890, S. 1819f.

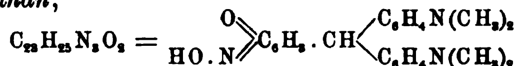
Chinone.

H. Cousin. Darstellung von tetrachlorierten und tetrabromierten Orthochinonen, indem man von den entsprechenden tetrahalogenierten Guajacolen und Veratrolen ausgeht[1]. — Nach Zincke erhält man bekanntlich, wenn man Tetrahalogensubstitutionsprodukte vom Brenzcatechin in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure behandelt, Tetrahalogenderivate von Orthochinonen. In analoger Weise erhielt Verfasser aus Tetrachlorguajacol und Tetrachlorveratrol das Zinckesche Tetrachlor-o-chinon. Tetrabromguajacol und Tetrabromveratrol gaben Tetrabrom-o-chinon. Die Salpetersäure verseift zunächst die Guajacole und Veratrole, führt sie in substituierte Brenzcatechinderivate über, und diese geben dann bei der Oxydation die entsprechenden Chinone. *Tr.*

Richard Möhlau und Volkmar Klopfer. Über die Kondensation von Benzhydrolen mit Parachinonen und parachinoiden Verbindungen[2]. — Die Vereinigung der Benzhydrole mit p-Chinonen, p-Nitrosoderivaten von Phenolen und tert. aromatischen Basen sowie Chinonimidfarbstoffen erfolgt bei Wasserbadtemperatur in absolut alkoholischer oder Eisessiglösung, im letzteren Falle bei Anwesenheit von etwas Schwefelsäure. Die Kondensationsprodukte sind gut kristallisierende farbige Körper, die Chinoncharakter noch besitzen und mit Reduktionsmitteln Hydrochinon- bezw. Leukoderivate bilden. I. *Benzhydrole und Parachinone.* Erhitzt man die Lösung von Chinon und Diphenylcarbinol in Eisessig nach Zugabe von 1 ccm H_2SO_4 (1:19) 12 Stunden auf dem Wasserbade, so erhält man *Benzochinonbidiphenylmethan*, $C_{32}H_{24}O_2 = C_6H_2O_2[CH(C_6H_5)_2]_2$. Lange, gelbe, glänzende Prismen, die bei 238° erweichen und bei 250° völlig geschmolzen sind. Gibt in Eisessiglösung mit Zinnchlorür das *Hydrochinonbidiphenylmethan*, $C_{32}H_{26}O_2 = (OH)_2 . C_6H_2[CH(C_6H_5)_2]_2$, farblose Prismen (aus Äther), Schmelzp. 241°. Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol (Schmelzp. 96°) und Benzochinon entstand *Benzochinonbitetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{40}H_{44}N_4O_2 = C_6H_2O_2\{CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2\}_2$. Farblose Nadeln (aus Benzol), Schmelzp. 245°. Analog erhält man aus α-Naphtochinon und Diphenylcarbinol das *α-Naphtochinondiphenylmethan*, $C_{23}H_{16}O_2 = C_{10}H_5O_2 . CH(C_6H_5)_2$. Citronengelbe Prismen (aus Alkohol), Schmelzp. 185°. Gibt in Eisessig mit $SnCl_2$ das *α-Hydronaphtochinondi-*

[1] Compt. rend. **129**, 967—968. — [2] Ber. **32**, 2146—2159; vergl. auch JB. f. 1898, S. 2007.

phenylmethan, das einen farblosen Lack bildet, der nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Tetramethyldiamidobenzhydrol und α-Naphtochinon geben *α-Naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{27}H_{26}N_2O_2 = C_{10}H_5O_2 . CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Violettrote, glänzende, zackige Blättchen, die bei 132° erweichen, bei 152° schmelzen. Schwefelammonium reduziert in alkoholischer Lösung zu *α-Hydronaphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan*. Ein *Tetramethyldiamidodiphenyl-α-naphtochinoncarbinol* in Form des Chlorzinkdoppelsalzes, $3C_{27}H_{25}N_2O_2Cl + 2ZnCl_2 + 2H_2O$, haben Verfasser als dunkelblaues Kristallpulver erhalten, als sie das entsprechende Methanderivat mit PbO_2 oxydierten und dann das Oxydationsprodukt mit $ZnCl_2$ versetzten. *5.6-Dioxy-α-naphtochinondiphenylmethan*, $C_{23}H_{16}O_4 = (OH)_2C_{10}H_3O_2 . CH(C_6H_5)_2$, erhält man aus Naphtazarin und Diphenylcarbinol in gelbroten, feinen Nadeln vom Schmelzp. 196°. Gibt, mit $SnCl_2$ reduziert, das *1.4.5.6-Tetraoxynaphtalindiphenylmethan*, $C_{23}H_{18}O_4 = (OH)_4 . C_{10}H_3 . CH(C_6H_5)_2$. Hellgelbe, prismatische Nadeln, Schmelzp. 208°. Ein *5.6-Dioxy-α-naphtochinontetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{27}H_{26}N_2O_4$, erhält man aus Naphtazarin und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Violette Kriställchen, Schmelzp. 183°. Wird durch Schwefelammonium in heißer, alkoholischer Lösung reduziert. II. *Benzhydrole und Nitrosoderivate von Phenolen und tertiären aromatischen Aminen.* Nitrosophenol und Tetramethyldiamidobenzhydrol kondensieren sich beim längeren Erhitzen in absolut alkoholischer Lösung zu *p-Nitrosophenoltetramethyldiamidodiphenylmethan*,



$$C_{23}H_{25}N_3O_2 = \begin{matrix} O \\ HO.N \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3 . CH<\!\!\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

Gelbe Prismen, Schmelzp. 217°. Es scheint eine salzartige Bindung zwischen der Isonitrosogruppe und einem der beiden Stickstoffatome zu bestehen. Aus Diphenylcarbinol und p-Nitrosodimethylanilin entstand *Tetramethyldiamidoazooxybenzol*, $C_{16}H_{20}N_4O = O[N.C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, vom Schmelzp. 239°. Tetramethyldiamidobenzhydrol und p-Nitrosodimethylanilin geben *p-Nitrosodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{25}H_{30}N_4O + {}^1/_2 C_6H_6$. Gelbe, nadelförmige Prismen (aus Benzol), Schmelzp. 212°. Geht bei der Reduktion mit Zinnchlorür in das *p-Amidodimethylanilintetramethyldiamidodiphenylmethan*, $C_{25}H_{32}N_4$, über. Glänzende Prismen, Schmelzp. 171°. III. *Benzhydrole und Chinonimidfarbstoffe.* Tetramethyldiamidobenzhydrol kondensiert sich mit Meldolablau (Chlorhydrat) zum *Chlorhydrat* des *Tetramethyldiamidodiphenylmethandimethylnaphtophenoxazimiumchlorids*, $C_{35}H_{36}N_4Cl_2O$. Der

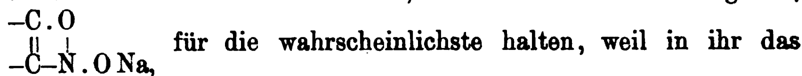
neue Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver. Muscarin und das obige Benzhydrol geben das *Chlorhydrat* des *Tetramethyldiamidodiphenylmethandimethyloxynaphtophenoxazimiumchlorids*, $C_{35}H_{36}N_4Cl_2O_2$. Dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver. Gallocyanin und obiges Benzhydrol liefern das *Dichlorhydrat* der *Tetramethyldiamidodiphenylmethandimethylamidooxyphenoxazoncarbonsäure*, $C_{32}H_{34}N_4Cl_2O_5$. Der Farbstoff ist in Wasser mit blauvioletter Farbe löslich, Alkalien fällen dunkelblaue Flocken. *Tr.*

Amand Valeur. Über die volumetrische Bestimmung von Chinonderivaten des Benzols [1]). — Die Umsetzung der Chinone bewirkt Verfasser mit HJ oder besser mit einer Mischung von Jodkalium und Salzsäure, $C_6H_4O_2 + 2HCl + 2KJ = C_6H_6O_2 + 2KCl + J_2$. Das im überschüssigen Jodkalium gelöste, frei gemachte Jod wird dann mit Natriumthiosulfat bestimmt. Das Chinon wird in wenig Alkohol gelöst, hierzu gibt man ein Gemisch von Jodkalium und $^1/_{10}$-Normalsalzsäure, das mit dem gleichen Volumen Alkohol vorher versetzt war, und titriert dann. Das Gemisch muß zusammen, nicht einzeln zur Chinonlösung gegeben werden und wird erst beim Bedarf bereitet. Verfasser hat diese Methode am Chinon, 3.5-Dichlorchinon, Toluchinon, Thymochinon kontrolliert und damit gute Resultate erzielt. *Tr.*

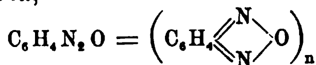
R. C. Farmer und A. Hantzsch. α-Oximidoketone und Chinonoxime als Pseudosäuren [2]). — Zu der Gruppe der Pseudosäuren, wie Nitrolsäuren, Violursäure und anderen ringförmigen α-Oximidoketonen, die trotz ihrer Farblosigkeit im festen und nicht dissoziierten Zustande intensiv rote oder violette Ionen und Alkalisalze bilden, gehören auch die offenen, einfachsten α-Oximidoketone, wie das Isonitrosoaceton, $CH_3CO.CH:NOH$, und die Chinonoxime. Das Isonitrosoaceton zeigt minimales Leitvermögen, es rötet nicht einmal Lackmus, ist auch in wässeriger Lösung als echtes, kaum dissoziiertes Oxim vorhanden. Die Ionisation und Atomverschiebung erfolgt nur unter dem Einflusse des Alkalis. Das Natriumsalz kann nicht das unveränderte echte Oximsalz $CH_3CO.CH:NONa$ sein, es ist nur sehr wenig hydrolysiert. Es unterscheidet sich durch seine gelbe Farbe ebenso von der farblosen (scheinbaren) Muttersubstanz, wie die roten Nitrolate und die violetten Violurate von den zugehörigen farblosen Nitrolsäuren und der (Pseudo-) Violursäure. Die Chinonoxime sind in festem, undissoziiertem Zustande in allen Fällen echte Oxime. Da sie schon in wässeriger Lösung ausgesprochene Säuren darstellen und

[1]) Compt. rend. 129, 552—553. — [2]) Ber. 32, 3101—3109.

ihre Salze gar nicht mehr merklich hydrolysiert sind, so können die Salze und Ionen aus Chinonoximen nicht echte Salze und Ionen des Chinonoxims sein. Für die Struktur solcher Salze aus Verbindungen von der Form CO.C:NOH ziehen Verfasser verschiedene Formeln in Betracht, von denen sie die folgende,



$\begin{array}{l}-C.O\\ \,\| \quad | \\ -C-N.ONa,\end{array}$ für die wahrscheinlichste halten, weil in ihr das Alkalimetall an der negativsten Stelle, die überhaupt konstruierbar ist, gebunden ist. Im experimentellen Teile der Arbeit wird vom *Isonitrosoaceton* die Leitfähigkeit bestimmt und die Dissoziationskonstante (0,000001) angegeben. Vom gelben Natriumsalze des Isonitrosoacetons wurde die Leitfähigkeit und die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat bei drei verschiedenen Verdünnungen quantitativ bestimmt und der Grad der Hydrolyse berechnet. Beim *Chinonmonoxim* ergab die Leitfähigkeit bei 25° = 0,000033, die Konstante wird also den Ionen eines Nitrosophenols entsprechen. Die grünliche Färbung der Lösung ist dem dissoziierten Anteil proportional. Fällt man die alkoholische Lösung von *Nitrosophenol-Natrium* mit Äther, so erhält man ein gelbbraunes Alkoholat, das an feuchter Luft seinen Alkohol gegen $2^1/_2\,H_2O$ austauscht. Die Lösung des Salzes ist völlig neutral, die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung ganz normal zu. *Nitrosophenol-Kalium* gibt ein grünes Alkoholat, das in ein grünes Hydrat mit $1\,H_2O$ übergeht und bei 100° braun und wasserfrei wird. Chinonoxim bildet nicht direkt Salze, in Benzollösung wird durch NH_3 kein Ammoniumsalz gefällt, in ätherischer Lösung nur langsam. *Chinondioxim* zeigt, entsprechend einem echten Oxim, geringe Leitfähigkeit. *Chinondioximnatrium*, $OH.N:C_6H_4NONa$, zeigt starke Hydrolyse und zersetzt sich unter Abscheidung von *Chinondioximanhydrid*,



$$C_6H_4N_2O = \left(C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle O\right)_n$$

Hellrote, amorphe, sehr beständige, in allen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Substanz. Chinon ist kein Elektrolyt. Als Repräsentant einer Orthoreihe wurde *Orthotoluchinonmonoxim* geprüft. Fast farblose Nadeln (aus Äther), schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser), die sich zwischen 155 und 158° zersetzen. Die grüngelbe, wässerige, deutlich saure Lösung ergab als Leitfähigkeit bei 25° = 0,000035. Alle Alkalisalze sind in konzentrierter Lösung rot, in verdünnter Lösung grüngelb, reagieren neutral und sind nicht merklich hydrolysiert. Das *sog. Nitroso-*

orcin bildet eine labile Form (rote, prismatische Kristalle) und geht bei 128° in die gelbe Modification über. Zersetzt als starke Säure Acetate. Als Konstante bei der Leitfähigkeit ergab sich 0,0045, während Henrich 0,032 gefunden hatte. *Tr.*

Henri Imbert und A. Descomps. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloranilsäure [1]). — Läßt man auf Chloranilsäure in Gegenwart von 80 proz. Alkohol Phenylhydrazin einwirken, so gelangt man zu einer braunen Flüssigkeit, die allmählich verdickt und nach 24 Stunden eine vollkommen kristallinische Masse absetzt, die der Formel $C_6Cl_2O_2(OHC_6H_5.NH.NH_2)_2$ entspricht und sich unter dem Einfluß der Wärme, ohne zu schmelzen, zu zersetzen scheint. Als dieselbe Umsetzung in absolutem Alkohol ausgeführt wurde, entstand eine perlgraue, voluminöse Fällung, die unter dem Mikroskop feine, farblose Nadeln darstellt. Da dieses Produkt mit dem zuerst beschriebenen gleiche Zusammensetzung besitzt, sind sie als verschiedene Isomere, für welche die Verfasser die Bezeichnung α oder β vorschlagen, anzusehen. Das α-Derivat läßt sich in Berührung mit 90 grädigem Alkohol in das β-Derivat verwandeln, die graue Färbung verschwindet und macht einer roten Färbung Platz. *Tr.*

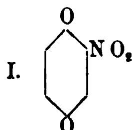
A. Descomps. Einwirkung von Hydrazinen auf Chloranilsäure und Bromanilsäure [2]). — Im Anschluß an die an anderer Stelle [3]) beschriebene Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloranilsäure hat Verfasser auch die Einwirkung des genannten Hydrazins in absolut alkoholischer Lösung auf Bromanilsäure studiert. Er erhielt hierbei einen hellroten, voluminösen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_6O_2Br_2(OH.C_6H_5NH.NH_2)_2$. Dieser vom Verfasser als (α) Modifikation bezeichnete Körper geht, wenn er mit 90 proz. Alkohol behandelt wird, teilweise in das Isomere (β) über, welches Prismen von intensiv braunvioletter Farbe bildet. Nimmt man die Einwirkung von Hydrazin auf Bromanilsäure in 90 proz. Alkohol vor, so bildet sich erst die α-Verbindung in schönen Nadeln, die nach einigen Stunden zum größten Teil in die β-Verbindung übergegangen ist. Die beiden Isomeren lassen sich durch ihre verschiedene Dichte bei der Dekantation mit Alkohol trennen. Läßt man auf Chloranilsäure bezw. Bromanilsäure das Curtiussche Hydrazinhydrat unter wechselndem Prozentgehalt der alkoholischen Lösung aufeinander einwirken, so

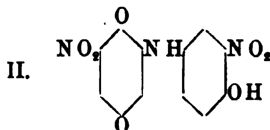
---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 21, 72—74; vergl. JB. f. 1898, S. 2011. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 21, 366—368. — [3]) Daselbst, S. 72; vergl. das vorangehende Referat.

konnte immer nur eine ziegelrote Verbindung erhalten werden. Der aus Bromanilsäure bereitete Körper entspricht der Formel $C_6Br_2O_2(OHN_2H_4)_2$. *Tr.*

F. Kehrmann und M. Idzkowska. Zur Kenntnis des Nitrochinons[1]). — Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf m-Nitrodiazobenzolimid haben Friedländer und Zeitlin ein Nitroaminophenol dargestellt. Dieses hat Friedländer durch Oxydation mit Chromsäure in einen Körper übergeführt, den er für Nitro-p-chinon (Formel I) hielt. Verfasser haben die Angaben der genannten Autoren experimentell geprüft. Dargestellt wurde zunächst das Nitroaminophenol (Schmelzp. 126 bis 128°), welches nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol dunkelrote, tafelförmige Kristalle bildete. In der Mutterlauge befindet sich noch ein Isomeres ($OH:NH_2:NO_2 = 1.2.4$), das von Stuckenberg schon früher beschrieben ist. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstand nun ein Körper, dessen Analyse sowie Verhalten gegen Anilin ihn nicht als das von Friedländer vermutete Chinon, sondern als einen Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_7N_3O_7$ (Formel II) erscheinen ließen.

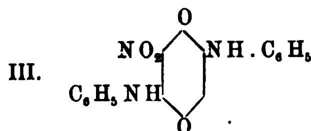
I. 

II. 

Daß der Friedländersche Körper zwei Benzolkerne enthält, ergab sich auch aus der Behandlung desselben mit HCl. Es entstand hierbei glatt ein schön kristallisiertes Chlorhydrochinon, das durch Chromsäure zu einem entsprechenden gechlorten Chinon oxydiert wird. Zu diesem Zwecke wurde das Friedländersche Chinon in Eisessig suspendiert und nach Zusatz von rauchender HCl ($^1/_4$ des Ges.-Vol.) 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Das so entstehende gechlorte Hydrochinon bildet große dunkelrote, tafelförmige Kristalle. Zur Überführung ins Chinon löst man in Eisessig und gibt die zur Oxydation gerade nötige Menge CrO_3 auf einmal zu. Man erhält so das *gechlorte Chinon*, $C_{12}H_6Cl.N_3O_7$, in Form dunkel rotbrauner Kristalle, die im Gegensatz zu dem nicht gechlorten Chinon sehr beständig sind. Daß das gechlorte Chinon noch den Rest des Nitroaminophenols enthält, geht daraus hervor, daß Anilin auf dasselbe in genau derselben Weise unter Abspaltung des Nitroaminophenols

[1]) Ber. 32, 1065—1072.

einwirkt, wie auf das nicht gechlorte Chinon. Um das durch erschöpfende Einwirkung von Anilin auf das Friedländersche Chinon erhaltene Anilid als *p-Dianilinonitrochinon* sicher zu stellen, suchten Verfasser diesen Körper aus Nitrodioxychinon zu bereiten. Es wurde festgestellt, daß aus Nitro-p-dioxychinon als Hauptprodukt Nitroanilinooxychinonanilid neben geringen Mengen von Nitro-p-dianilinochinon erhalten wird, wenn man dessen Anilinsalz bis zur erfolgten Auflösung mit Anilin zum Sieden erhitzt. Die beiden Nitrodianilinochinone erwiesen sich als identisch, so daß diesem mit Bestimmtheit die Formel III zukommt. Das Kaliumsalz des Nitrodioxychinons wurde mit essigsaurem Anilin ins Anilinsalz umgesetzt, dieses trockene Salz mit der 15fachen Menge Anilin bis zur vollständigen Lösung erhitzt und die Lösung nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt.



Man erhält so das *Nitroanilinooxychinonanilid*, $C_{18}H_{12}N_3O_4$, in Form stahlblauer, blättriger Kristalle, die von englischer Schwefelsäure blaugrün, von verdünnter Natronlauge mit rosenroter Farbe gelöst werden. In der Mutterlauge befindet sich das isomere *Nitrodianilinochinon.* Nitrochinon entsteht tatsächlich als primäres Oxydationsprodukt des Nitroaminophenols (Schmelzp. 126 bis 128) und wird durch noch unverändertes Nitroaminophenol mit großer Geschwindigkeit substituiert. *Tr.*

R. Nietzki und W. Geese. Über Oxydationsprodukte des Dichinoyltetroxims [1]). — Dichinoyltetroxim, in ziemlich konzentrierter Sodalösung gelöst und unter Eiskühlung mit ClONa versetzt, liefert das *Tetranitrosobenzol*, $C_6H_2N_4O_4$ (1.2.3.4). Farblose Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp. 93°. Ausbeute höchstens 25 Proz. Gibt bei der Reduktion das schon bekannte Tetraamidobenzol. Gegen starke Salpetersäure ist das Tetranitrosobenzol selbst beim Erwärmen sehr beständig. Erst beim längeren Erwärmen mit HNO_3 (1,52) geht das Nitrosoderivat unter teilweiser Zerstörung der Substanz in *Tetranitroso-1.2.3.4-nitro-6-benzol*, $C_6HN_5O_6$ $= C_6H(NO)_4(NO_2)$, über. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 158°. Rührt man Dichinoyltetroxim mit Wasser zu einem Brei an und tropft HNO_3 (1,4) so lange zu, bis alles in Lösung gegangen, indem

[1]) Ber. 32, 505—507.

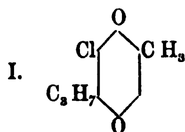
man die Temperatur durch Kühlen auf 30 bis 40° hält, so erhält man durch Hinzufügen von Eis ein gelbes, harzartiges Produkt, aus dem man durch Reinigen mit Alkohol dunkelgelbe, bei 68° schmelzende Nadeln erhält, die ein *Dinitrosobenzoldioxim*, $C_6H_4N_4O_4 = C_6H_2(NOH)_2(NO)_2 . 1 . 4 . 2 . 3$ darstellen. In alkalischer Lösung entsteht hieraus durch den Luftsauerstoff das bei 93° schmelzende Tetranitrosobenzol. *Tr.*

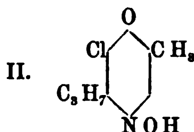
Wm. Conger Morgan. Notiz über die Raumisomerie der Toluchinonoximäther [1]). — Bei der Untersuchung des Benzoyläthers vom Toluchinonmetaoxim waren bei anderer Gelegenheit gelbe Kristalle vom Schmelzp. 193° neben Kristallen vom Schmelzp. 144° vom Verfasser erhalten worden. Da bei wiederholtem Umkristallisieren der niedriger schmelzenden Fraktion immer ein Teil der höher schmelzenden Fraktion entstand, so schien das Lösungsmittel mithin eine Umwandlung des einen Isomeren in das andere zu bedingen, was denn auch durch entsprechende Versuche bestätigt wird. Die niedrig schmelzende Form ist die labile Form, die unter dem Einfluß von siedendem Alkohol in die stabile übergeht. Verfasser hat ferner Monochlor- und Monobrombenzoyläther vom Toluchinonorthooxim dargestellt, konnte jedoch an diesen keine isomeren Modifikationen nachweisen. *Toluchinonmetaoximnatrium*, $C_7H_6O_2NNa$. Natriumalkoholat (1 Mol.), Orthokresol (1 Mol.) und etwas mehr als die theoretische Menge Amylnitrit wurden nach dem Mischen über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt. Feine purpurrote Kristalle (aus verdünntem Alkohol), sehr löslich in Wasser, weniger in Alkohol, werden an der Luft zersetzt. *Monobromtoluchinon-o-oximbenzoyläther*, $C_{14}H_{10}BrNO_3$, entsteht aus dem früher [2]) schon beschriebenen Dibromid beim Kochen mit 75 proz. Alkohol. Lange prismatische Kristalle oder monokline Platten. Schmelzp. 184°. *Toluchinon-o-oximbenzoylätherdichlorid*, $C_{14}H_{11}Cl_2NO_3$. Entsteht durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung des Benzoyläthers. Weiße Kristalle, Schmelzp. 149°. *Monochlortoluchinon-o-oximbenzoyläther*, $C_{14}H_{10}ClNO_3$, entsteht bei Einwirkung von Alkohol aus dem Dichlorid. Gelbe Kristalle, die je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens von 185 bis 193° schmelzen. *Tr.*

F. Kehrmann. Zur Stereoisomerie der Chinonoxime. V. Über die Monohalogenthymochinone und deren Monoxime, bearbeitet

[1]) Amer. Chem. J. 22, 402—407. — [2]) Daselbst 20, 776; JB. f. 1898, S. 2021.

von O. Krüger[1]). — Die sechs paarweise isomeren Monohalogenthymochinone, von denen die beiden Chlorderivate neu dargestellt sind, geben mit überschüssigem Hydroxylamin nur Monoxim und zwar tritt der Oximrest an Stelle desjenigen Chinonsauerstoffs, der auf der einen Seite Methyl oder Isopropyl und auf der anderen Seite Wasserstoff als Nachbarn hat. *3 - Chlorthymochinon*, $C_{10}H_{11}ClO_2$ (Formel I), bildet sich, wenn man Dichlorcarvacrol in Eisessiglösung mit Natriumbichromat oxydiert. Gelbe, blätterige Kristalle (aus Alkohol), Schmelzp. 41 bis 42°. Es zeichnet sich durch große Kristallisationsfähigkeit aus und wird aus Ligroin in rhombischen Kristallen erhalten. *3-Bromthymochinon*, $C_{10}H_{11}BrO_2$, analog aus Dibromcarvacrol dargestellt, bildet orangegelbe, tafelförmige Kristalle, Schmelzp. 53 bis 54°. *3 - Jodthymochinon* entsteht aus carvacrol-p-sulfosaurem Kalium durch Jodierung und nachträgliche Oxydation mit schwefelsaurer Chromatlösung in granatroten Tafeln vom Schmelzp. 64 bis 65°. Von diesen drei Chinonen sind die kristallographischen Daten angegeben und diese miteinander verglichen. Die drei Chinone zeigen das Auftreten entsprechender Flächen, was einen übereinstimmenden Habitus der Kristalle bedingt. Die drei Körper vermögen daher Mischkristalle zu bilden. Dargestellt und kristallographisch untersucht sind ferner von diesen Chinonen die *Oxime*. Dasjenige des Chlorderivates, $C_{10}H_{12}ClNO_2$ (Formel II), bildet hellgelbe, durchsichtige, tafelartige Kristalle, die sich bei 158° zersetzen, dasjenige des Bromderivates, $C_{10}H_{12}BrNO_2$, dicke, kurze Prismen, Zersetzungsp. 157 bis 158°, das Oxim des Jodderivates, dicke, goldgelbe Tafeln, die sich bei 141 bis 142° zersetzen.

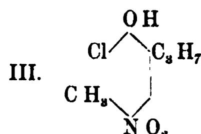
I. 

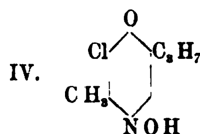
II. 

Alle drei Oxime sind monosymmetrisch, mit wachsendem Atomgewicht des Halogens tritt die Annäherung an einen höheren Symmetriegrad ein. Brom- und Jodderivat scheinen Mischkristalle in beliebigem Verhältnis bilden zu können. Dargestellt sind von den Oximen die *Acetylderivate*, deren kristallographische Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Vom Chlorderivat bildet

[1]) Ann. Chem. 310, 89—111; bezüglich der früheren Mitteilungen vergl. JB. f. 1898, S. 2003.

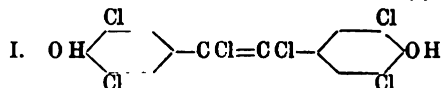
die Acetylverbindung des Oxims, $C_{12}H_{14}ClNO_3$, hellgelbe Nadeln oder Prismen, Schmelzp. 81 bis 82°, diejenige vom Bromderivat, $C_{12}H_{14}BrNO_3$, goldgelbe Prismen, Schmelzp. 75 bis 76°, und die vom Jodderivat orangerote, dicke Prismen, Schmelzp. 99 bis 100°. Bei den entsprechenden *Benzoylderivaten*, $C_{17}H_{16}ClNO_3$, goldgelben Prismen, Schmelzp. 128 bis 129°, $C_{17}H_{16}BrNO_3$, goldgelben Nadeln, Schmelzp. 130 bis 131°, und $C_{17}H_{16}JNO_3$, orangegelben, flachen Nadeln, Schmelzp. 144°, sind gleichfalls die kristallographischen Untersuchungen noch nicht beendet. *6-Chlorthymochinon*, $C_{10}H_{11}ClO_2$, erhält man aus Dichlorthymol durch Oxydation mit CrO_3 und Eisessig. Goldgelbe, monosymmetrische Kristalle, Schmelzp. 39 bis 40°. Isomorph hiermit ist *6-Bromthymochinon*, Schmelzp. 46 bis 47°. *6-Jodthymochinon*, granatrote, monosymmetrische Kristalle, Schmelzp. 61 bis 62°. Alle drei Chinone sind formenverwandt. Das *Oxim*, $C_{10}H_{12}NO_2Cl$, hellgelbe Prismen, Zersetzungsp. 152°, und die schon früher beschriebenen Oxime des Brom- bezw. Jodderivates zeigen kristallographische Analogie. Zwischen den *Acetylverbindungen* dieser Oxime, $C_{12}H_{14}NO_3Cl$, citronengelbe Prismen, Schmelzp. 76 bis 77°, $C_{12}H_{14}NO_3Br$, goldgelbe Prismen, Schmelzp. 71 bis 72°, und $C_{12}H_{14}NO_3J$, orangegelbe Prismen, Schmelzp. 67 bis 68°, sind in kristallographischer Beziehung Unterschiede nicht nachweisbar. Bei den *Benzoylderivaten* der drei Oxime, $C_{17}H_{16}NO_3Cl$, citronengelbe, monokline Kristalle, Schmelzp. 126 bis 127°, $C_{17}H_{16}NO_3Br$, orangegelbe, monokline Kristalle, Schmelzp. 119 bis 120°, und $C_{17}H_{16}NO_3J$, orangerote, rhombische Kristalle, Schmelzp. 144°, zeigt das letztere keine Formenverwandtschaft mit den ersteren, doch bildet es Mischkristalle mit den ersten, deren Kristallsystem noch nicht festgestellt ist. — VI. Über die Konstitution der Halogenthymochinonoxime, bearbeitet von M. Schoen. Das 6-Chlorthymochinonoxim wird mit verdünnter Salpetersäure zu *Chlornitrothymol*, $C_{10}H_{12}NO_3Cl$ (hellgelbe, glänzende Nadeln, Schmelzp. 116°), oxydiert. Denselben Körper erhält man, wenn man Thymol erst in Nitrosothymol, dieses dann in Nitrothymol verwandelt und letzteres in Eisessig chloriert. Da dem so gewonnenen Chlornitrothymol nur die Formel III entsprechen kann, so ergibt sich für das 6-Chlorthymochinonoxim die Formel IV.

III. 

IV. 

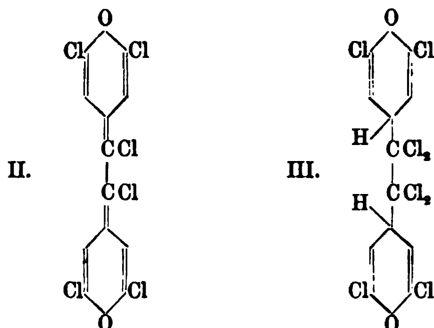
Das Nitrosothymol wurde mit kalter, verdünnter Salpetersäure (1,1) zu *p-Nitrothymol*, $C_{10}H_{13}NO_3$ (farblose, dicke Nadeln, Schmelzp. 140 bis 142°), oxydiert. 6-Bromthymochinonoxim wird analog mit verdünnter Salpetersäure zu *Bromnitrothymol*, $C_{10}H_{12}NO_3Br$ (gelbe Prismen, Schmelzp. 109°), oxydiert. Dasselbe Bromnitrothymol erhält man beim Bromieren von p-Nitrothymol. Hieraus ergibt sich die Konstitution des Oxims. Wird 3-Chlorthymochinonoxim in Alkohol mit $SnCl_2$ und Salzsäure reduziert, so gelangt man nach der Acetylierung des entstandenen Amidokörpers zu *Diacetylchloramidocarvacrol*, $C_{14}H_{18}NO_3Cl$ (glasglänzende, lange Nadeln, Schmelzp. 175°), das man auch durch Chlorieren, Reduzieren und Acetylieren von p-Nitrocarvacrol erhält. Das *p-Nitrocarvacrol* (Schmelzp. 87°) bildet hellgelbe, prismatische Kristalle. In analoger Weise wurde 3-Bromthymochinonoxim zu Bromamidocarvacrol reduziert und dessen *Diacetylderivat*, $C_{14}H_{18}NO_3Br$ (farblose Nadeln, Schmelzp. 157 bis 158°), dargestellt, das mit der Diacetylverbindung, die man aus p-Nitrocarvacrol bereiten kann, sich identisch erwies. *Tr.*

Th. Zincke. Über Methylenchinone der Dibenzyl- und Stilbenreihe und zugehörige Ketochloride [1]). — Bei früheren Versuchen [2]) hat Verfasser gezeigt, daß Heptabromdioxydiphenylmethan durch Abspaltung von HBr in ein Methylenchinon, in Hexabromoxybenzylidenchinon verwandelt wird. Verfasser berichtet nun über analoge Versuche in der Stilben- bezw. Dibenzylreihe. Als Ausgangsmaterial diente p-Diamidotolan, das durch Chlor in Eisessiglösung in normale, sehr chlorreiche Ketochloride sich überführen läßt. Zwei solche *Ketochloride*, $C_{14}H_5Cl_{13}O_2$ (Schmelzp. 245 bis 247° und 212°), hat Verfasser bis jetzt isoliert. Beide geben bei der Reduktion dasselbe *zweiwertige Phenol*, $C_{14}H_6Cl_6O_2$ (Schmelzp. 248°), dessen Diacetylverbindung bei 180° schmilzt. Das Phenol muß folgende Konstitutionsformel (I) haben.

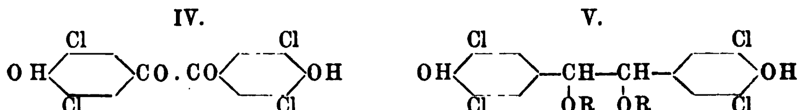


Chloriert man das Phenol in Eisessiglösung, so erhält man neben kleinen Mengen höher gechlorter Ketochloride (Schmelzp. 258° und 212°) und dem *Additionsprodukt*, $C_{14}H_6Cl_8O_2$ (farblose Kristalle, Schmelzp. 222°), eine *Verbindung*, $C_{14}H_4Cl_6O_2$, in langen, roten Nadeln vom Schmelzp. 248°. Diese Körper entsprechen den Formeln II und III.

[1]) J. pr. Chem. [2] 59, 228—244. — [2]) JB. f. 1898, S. 2019.



In essigsaurer Lösung geht die rote Verbindung (II) mit Salzsäure leicht in die weiße über, während letztere (III) beim vorsichtigen Erwärmen mit Alkohol in die rote Verbindung verwandelt wird. Beim Kochen der weißen Verbindung mit Acetanhydrid entsteht erst das rote Chinon, das wieder verschwindet, Salzsäure wieder aufnimmt und eine *Diacetylverbindung* (Schmelzp. 176 bis 177°) liefert. Durch Reduktion geht sowohl die rote wie die weiße Verbindung wieder in das ursprüngliche Phenol über. Durch Einwirkung von Wasser, Methylalkohol, Essigsäure geht die rote Verbindung in den *Körper* $C_{14}H_6Cl_4O_2$ (Schmelzp. 275°) über (Formel IV). Mit o-Phenylendiamin gibt dieses Benzilderivat (IV) ein alkalilösliches *Azin*. Der oben genannte Körper (I) gibt in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk eine *Verbindung*, $C_{14}H_4Cl_8O_2$ (Schmelzp. 185°). Diese macht aus Jodkalium Jod frei und liefert bei der Reduktion das Phenolderivat zurück. Durch überschüssiges Chlor geht Dioxystilben in ein *Hexachlorid*, $C_{14}H_8Cl_6O_2$, über, das beim Erwärmen mit Alkohol in ein *Chinon*, $C_{14}H_6Cl_4O_2$, verwandelt wird. Salzsäure gibt damit wieder das Hexachlorid, Zinnchlorür *Tetrachlordioxystilben* (Schmelzp. 239°). Durch Erhitzen des Chinons mit Methyl- und Äthylalkohol im Rohr bei 100° entstehen farblose, alkalilösliche Verbindungen von der Formel V.

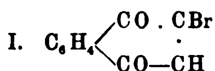


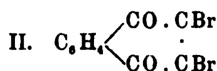
Es werden im Anschluß hieran noch verschiedene andere Versuche kurz besprochen, die zu den gewünschten Resultaten nicht führten und die Konstitution der *Pseudoketohalogenverbindungen* ausführlich erörtert. Bezüglich des letzten Punktes sei auf die Originalabhandlung selbst verwiesen. *Tr.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Erzeugung der Tannin-, Antimon- oder der Chromverbindungen der Chinonimidfarbstoffe auf der Faser. [D. R.-P. Nr. 103921][1]). — Die Salze der Nitrosoverbindungen sekundärer und tertiärer aromatischer Basen werden entweder für sich oder in Gemengen mit Amiden, Phenolen, Oxycarbonsäuren, alkylierten Amidophenolen oder Farbholzextrakten mit Säuren gemischt; man verdickt die Lösung oder Mischung, setzt je nach dem Farbstoffe Tannin oder ein Metallsalz (z. B. Chromacetat) zu, druckt oder klotzt die so erhaltene Farbe, wenn sie nur die Nitrosoverbindungen für sich enthält, auf mit einem Phenol, z. B. β-Naphtol, präparierte Gewebe, Ketten oder Garne. (Letztere sind natürlich unpräpariert, wenn Gemenge der Nitrosoverbindungen mit Aminen oder Phenolen zur Verwendung kommen.) Man trocknet, dämpft, passiert die *Tanninfarben* durch ein Antimonbad, während man die *Metallfarben* direkt wäscht und seift. *Sd.*

Kalle u. Co. in Biebrich a. Rh. Verfahren zur Erzeugung von Chinonoximfarbstoffen auf der Faser im Zeugdruck. [D. R.-P. Nr. 101523][2]). — Statt wie nach dem D. R.-P. Nr. 99486[3]) vorzugehen, beklotzt oder bedruckt man den Kammwollstoff zunächst mit einer Nitritlösung und hierauf mit einem Gemisch eines Phenols, einer Metallbeize und einer Säure oder einem sauren Salze neben einem Verdickungsmittel. *Sd.*

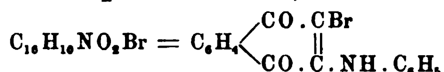
C. Liebermann und S. Schloßberg. Über Meldola und Hughes' Bromindonderivate[4]). — Verfasser zeigen zunächst, daß die von genannten Autoren als *Bromindon* bezeichnete Verbindung nur Monobromnaphtochinon gewesen sein kann, indem sie bei diesem Vergleich verschiedene Derivate berücksichtigen. Es sind deshalb *Monobromindon* sowie die Indonderivate von Meldola und Hughes aus der Indonliteratur zu streichen und, soweit dies nicht bereits geschehen ist, unter die Naphtochinonabkömmlinge einzureihen. Das durch Oxydation des Dibromnaphtols erhaltene *Monobromnaphtochinon*, $C_{10}H_5BrO_2$ (Formel I), hat den Schmelzp. 129 bis 130°, das durch weiteres Bromieren hieraus entstehende *Dibromnaphtochinon*, $C_{10}H_4Br_2O_2$ (Formel II), schmilzt bei 216 bis 218° und ist in diesem nur ein Bromatom durch Aminreste austauschbar.





[1]) Patentbl. 20, 827. — [2]) Daselbst, S. 185. — [3]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2006; Patentbl. 19, 793. — [4]) Ber. 32, 2095—2102.

Das *2.3-Brom-α-naphtochinonanilid*,



$$C_{16}H_{10}NO_2Br = C_6H_4\langle{}^{CO.CBr}_{CO.C.NH.C_6H_5}$$

entsteht sowohl aus Monobrom-, als auch aus Dibromnaphtochinon und ist identisch mit dem von Meldola und Hughes beschriebenen „*Bromindonanilid*". Kocht man das Anilid mit Kalilauge, so entsteht *2.3-Bromoxynaphtochinon*, $C_{10}H_5BrO_3$, Schmelzp. 196 bis 197°. Meldola und Hughes geben für diesen Körper den Schmelzp. 191 bis 192° und die Formel $C_9H_5BrO_2$ an. Das von Verfassern hergestellte Baryumsalz, das auch von Meldola und Hughes dargestellt wurde, entsprach der Formel $(C_{10}H_4BrO_3)_2Ba + 4H_2O$. Beim Oxydieren mit $KMnO_4$ erhält man aus Bromoxynaphtochinon nahezu quantitativ Phtalsäure. Das *2.3-Brom-α-naphtochinon-β-naphtylamid*, $C_{20}H_{12}BrNO_2$, zeigte dieselben Eigenschaften wie ein von obigen Autoren als Indonderivat beschriebener Körper. Das aus Dibromindon dargestellte β-Naphtylamid ergab andere Eigenschaften. *α-Naphtochinonbenzylamid*, $C_{17}H_{13}NO_2$, aus Monobromnaphtochinon bereitet, bildet glänzende, orangerote Nadeln vom Schmelzp. 156°. Für eine bromhaltige Substanz geben Meldola und Hughes den Schmelzp. 154° an. Aus Dibromnaphtochinon entstand *Bromnaphtochinonbenzylamid*, $C_{17}H_{12}BrNO_2$, orangerote Prismen, Schmelzp. 109°. *Tr.*

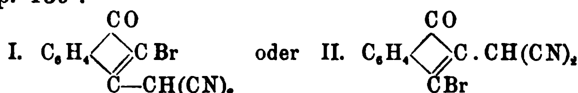
C. Liebermann und S. Schloßberg. Über Meldola und Hughes' Perinaphtochinon und Monobromindon[1]). — Das von Meldola u. Hughes als Peri-1.8-naphtochinon bezeichnete Produkt ist nach Verfassern ein *Dinaphtochinon*, $C_{20}H_{10}O_4 = O_2C_{10}H_5.C_{10}H_5O_2$, das von Witt und Dedichen durch Oxydation des Bisamidonaphtols dargestellt wurde. Sie beweisen die Richtigkeit ihrer Annahme durch entsprechende Kontrollversuche sowie Darstellung verschiedener Derivate und sind der Ansicht, daß das *Perinaphtochinon* vorläufig aus der Literatur zu streichen sei. Neben dem vermeintlichen Perinaphtochinon, das Meldola und Hughes als Nebenprodukt (0,5 Proz.) beim Behandeln von Dibromnaphtol mit Salpetersäure erhielten, war als Hauptprodukt von den genannten Autoren eine von ihnen als *Monobromindon*, C_9H_5BrO, bezeichnete Verbindung erhalten worden. Als Verfasser dieses Bromindon darstellen wollten, erhielten sie Monobromnaphtochinon, $C_{10}H_5BrO_2$, das in Eisessiglösung nach Jodzusatz bromiert, Dibrom-α-naphtochinon vom Schmelzp. 216 bis

[1]) Ber. 32, 546—549.

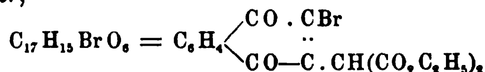
218° ergab. Verfasser halten es trotzdem nicht für ausgeschlossen, daß Meldola und Hughes ein Bromindon isoliert haben. *Tr.*

Raphael Meldola. Über das Naphtochinon aus Dibrom-α-naphtol [1]). — Dieses als Perinaphtochinon vom Verfasser und Hughes früher beschriebene Naphtochinon ist von Liebermann und Schloßberg als ein Chinon und Dinaphtyl erkannt worden. Auch Verfasser ist auf Grund eigener Versuche zu dieser Ansicht gelangt. Er hat aus diesem Chinon das *Oxim*, $C_{20}H_{10}O_3(NOH)$, in rötlichbraunen Blättchen erhalten, und die Analyse dieses Oxims bestätigt die von genannten Autoren gemachte Annahme. Das Oxim ist nicht umzukristallisieren, löst sich aber in verdünnten Alkalien mit prächtig blauer Farbe und läßt sich aus frisch bereiteten Lösungen sofort wieder durch Säuren ausfällen. Als weitere Derivate des Chinons sind dargestellt das Hydrazon, Anilid und ein Kondensationsprodukt mit o-Phenylendiamin. Die vom Verfasser früher beschriebene Bildung des Dibromindons aus Dibrom-α-naphtol, die von Liebermann und Schloßberger angezweifelt wurde, gelang neuerdings nicht. *Tr.*

C. Liebermann. Über Farbreaktionen von Indonen und Chinonen mit Malonsäurederivaten [2]). — Im Anschluß an frühere Versuche [3]) teilen Verfasser die nötigen analytischen Belege für eine Reihe von neuen Verbindungen mit, deren Darstellung früher schon besprochen war. *Bromindonmalonitril*, $C_{15}H_5BrN_2O$ (Formel I, II). 0,3 g Na, 8 ccm Alkohol, 1,4 g Malonitril gibt man zu 2,5 g Bromindon und 40 ccm Alkohol, verdünnt nach der Umsetzung mit 50 ccm Wasser, filtriert, säuert an und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Benzol-Ligroin. Gelbliche Säulchen, Schmelzp. 139°.



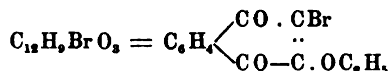
Chlorindon-Malonsäureester, $C_{16}H_{15}O_5Cl$. Es sind zwei den obigen Formeln analoge Formeln denkbar. *Brom-α-naphtochinonmalonsäureäthylester*,



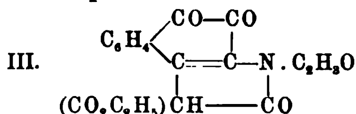
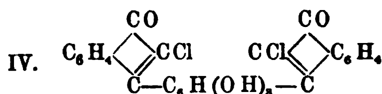
aus 2.3-Dibrom-α-naphtochinon und Natriummalonester erhalten. Gelbe Kriställchen, Schmelzp. 102°. *Brom-α-naphtochinonacetessigester*, $C_{16}H_{13}BrO_5$. (Konstitutionsformel dem Malonester

[1]) Ber. 32, 868—870. — [2]) Daselbst, S. 260—267. — [3]) Ber. 31, 2903; JB. f. 1898, S. 1900.

analog.) Gelbe Kristalle, Schmelzp. 98°. *Äthoxybrom-α-naphtochinon*,



Gelbe Nadeln (Schmelzp. 118°) entsteht neben dem bekannten *Oxybrom-α-naphtochinon* (Schmelzp. 198°), wenn man Dibrom-α-naphtochinon in Benzollösung mit 1 1/2 Mol. konzentrierter Natriumäthylatlösung eine halbe Stunde stehen läßt. *Brom-β-naphtochinonmalonsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}BrO_6$. Rotbraune Nadeln, Schmelzp. 96 bis 97°. *Chlor-α-naphtochinonmalonsäureäthylester*, $C_{17}H_{15}ClO_6$. Gelbe Kristalle, Schmelzp. 82 bis 83°. *β-Naphtochinonmalonsäureäthylester*, $C_{17}H_{16}O_6$. Goldbraune Nadeln, Schmelzp. 107 bis 108°. *Anilid des 3-Acetamido-β-naphtochinonmalonsäureäthylesters*, $C_{17}H_{13}NO_6$ (Formel II). Dieses Anolid (später Analkoid bezeichnet) entsteht aus 4-Chlor-3-acetamino-β-naphtochinon und Natriummalonester. Rotbraune Nadeln (aus Benzol-Ligroin), Schmelzp. 234° unter Zersetzung.

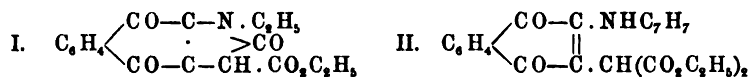
III.  IV. 

Bischlorindonphloroglucin, $C_{24}H_{12}O_5Cl_2$ (Formel IV), entsteht aus Dichlorindon, Phloroglucin und Natriumäthylat. Rote Substanz, Schmelzp. 241° unter Zersetzung. *Tr.*

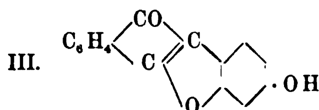
C. Liebermann. Über die Reaktionen der Malonestergruppe gegen halogenierte Chinone und Indone[1]). — In den bihalogenierten Chinonen und Indonen läßt sich nur ein Halogenatom durch die Malonestergruppe ersetzen, nur in einigen Fällen gelingt der Ersatz beider Halogenatome durch die Cyanessigestergruppe. *Chlorindoncyanessigester*, $C_{14}H_{10}ClNO_3 = C_9H_4OCl.CH(CN)CO_2C_2H_5$, aus Dichlorindon dargestellt, weiße Nadeln, Schmelzp. 118°. Aus Dibromindon erhält man *Bromindoncyanessigester*, $C_{14}H_{10}BrNO_3$, Nadeln, Schmelzp. 134 bis 135°, neben *Indonbicyanessigsäureäthylester*, $C_{19}H_{16}N_2O_5 = C_9H_4O[C(CN)CO_2C_2H_5]_2$. Gelbe Kriställchen, Schmelzp. 142 bis 143°. Die bromfreie Verbindung läßt sich aus der Benzollösung des Rohproduktes mit Ligroin ausfällen. Die alkalischen Lösungen beider Körper sind carminrot. *Chlor-α-naphtochinoncyanessigsäureäthylester*, $C_{15}H_{10}ClNO_4$ (gelbliche Kristalle, Schmelzp. 118°), entsteht neben dem

[1]) Ber. 32, 916—925; vergl. bezüglich früherer Mitteilungen JB. f. 1898, S. 1900.

α-Naphtochinonbicyanessigsäureäthylester, $C_{20}H_{16}O_6N_2$ (rötliche Nadeln, Schmelzp. 203 bis 204°), wenn man Natriumcyanessigester auf 2.3-Dichlor-α-naphtochinon einwirken läßt. Beide Körper werden analog den vorigen Produkten getrennt und sind durch blau gefärbte Alkalilösungen charakterisiert. Leichter als durch Malonestergruppen ist das zweite Halogenatom durch Aminbasen zu ersetzen. Es treten dann, wenn die Substituenten benachbart sind, leicht Ringschlüsse ein und bezeichnet Verfasser solche Produkte, bei denen die Ringschließung unter Alkoholabspaltung erfolgt, als *Analkolide* oder *Anolide*. Das *Analkolid* des *α-Naphtochinonäthylamidomalonsäureäthylesters*, $C_{17}H_{15}NO_5$ (Formel I), erhält man beim Stehenlassen von Brom-α-naphtochinonmalonester, etwas Alkohol und Äthylaminlösung neben einem in kleiner Menge auftretenden Produkt (Schmelzp. 131°) und bildet dasselbe gelbe, seideglänzende Nadeln, die bei 195° unter Zersetzung schmelzen. *α-Naphtochinonmalonester-p-toluidid*, $C_{24}H_{23}NO_6$ (Formel II), entsteht, wenn Brom-α-naphtochinonester in konzentrierter alkoholischer Lösung mit überschüssigem p-Toluidin gekocht wird.



Rote Nadeln, Schmelzp. 122 bis 124°. Kocht man mit konzentrierter alkoholischer Toluidinlösung etwa eine halbe Stunde auf dem Sandbade, so resultiert das *Analkolid* des *p-Toluido-α-naphtochinonmalontoluids*, $C_{27}H_{20}N_2O_4$. Rote Nadeln (aus Eisessig), Schmelzp. 285°. Daß das in der vorhergehenden Mitteilung erwähnte *Dichlorindonphloroglucin* die daselbst angegebene Konstitutionsformel besitzt, bestätigt Verfasser durch eine von ihm dargestellte Triacetylverbindung. Das mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat aus dem Phloroglucinkörper dargestellte *Dichlorindontriacetylphloroglucin*, $C_{30}H_{18}Cl_2O_8$, bildet gelbe Säulchen vom Schmelzp. 203°. Aus Dichlorindon, Resorcin und Natriumäthylat entsteht in der Kälte *Chlorindonresorcinäther*, $C_{15}H_9ClO_3 = C_9H_4ClO(O.C_6H_4OH)$. Gelbe Nädelchen, Schmelzp. 163 bis 164°. *Acetylverbindung*, $C_{17}H_{11}O_4Cl$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 97 bis 98°. *Anhydroindonresorcinäther*, $C_{15}H_8O_3$ (Formel III). Bildet sich, wenn man Resorcin, Natriumäthylat und Dichlorindon kochend aufeinander reagieren läßt.



Rote Nädelchen. *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O_4$. Hellrote, verfilzte Nadeln, Schmelzp. 191 bis 192°. *Anhydro-α-naphtochinonresorcin*, $C_{16}H_8O_4$. Rötliche Nadeln. *Acetylderivat*, $C_{18}H_{10}O_5$. Gelbe Nadeln, Schmelzp. 289°. Nahe verwandt dem Anhydro-α-naphtochinonresorcin scheint eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_4$ zu sein, die Friedländer und Blumenfeld durch Kondensation von α-Naphtochinon und Resorcin in Eisessig und verdünnter Schwefelsäure erhielten. Verfasser bemerkt zum Schluß noch, daß auch Glutaconsäureester gegen halogenierte Chinone und Indone in Gegenwart von Natriumäthylat reagiert. *Tr.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von β-Oxy-α-naphtochinon aus β-Naphtochinon-α_2-sulfosäure. [D. R.-P. Nr. 100703][1]. — *β-Oxy-α-naphtochinon* oder dessen *β_3-Monosulfosäure* erhält man durch Behandeln von β-Naphtochinon-α_2-monosulfosäure oder β-Naphtochinon-$\alpha_2\beta_3$-disulfosäure mit konzentrierter Schwefelsäure bei mittlerer Temperatur. *Sd.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Nitrooxy-α-naphtochinon. [D. R.-P. Nr. 100611][2]. — 10 kg β-naphtochinon-α_2-monosulfosaures Kalium werden in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 30 kg Schwefelsäure und 10 kg konzentrierter Salpetersäure versetzt. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen. Nach mehreren Stunden gießt man auf Eis und filtriert ab. Man kann zum selben Zwecke auch die $\alpha_1\beta_1\alpha_2$-Amidonaphtolsulfosäure nitrieren. *Sd.*

Franz Gaess. Über Darstellung und Eigenschaften einer Oxynaphtochinonsulfosäure aus Naphtolgelb S und die dabei entstehenden Zwischenprodukte[3]. — Fügt man zu einer konzentrierten wässerigen Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium Zinkstaub und dann trockenes Naphtolgelb S, das als 2.4-Dinitronaphtol(1).7-sulfosäure anzusehen ist, so wird letztere beim Kochen reduziert und beim Filtrieren der Flüssigkeit in Salzsäure entsteht das *salzsaure Salz der $\beta_1\alpha_2$-Diamino-α-naphtol-β_4-sulfosäure*, $C_{10}H_{11}N_2SO_4Cl$, in farblosen Nadeln. Verreibt man dieses Chlorhydrat mit essigsaurem Natrium und kocht dann mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so erhält man das Natriumsalz der *Triacetyldiaminonaphtolsulfosäure*. Das entsprechende Baryumsalz, $(C_{16}H_{15}N_2O_7S)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$, bildet weiße, sternförmig gruppierte Nadeln. Die *Aminonaphtochinonimidsulfosäure*,

[1]) Patentbl. 20, 25. — [2]) Daselbst, S. 3. — [3]) Ber. 32, 231—241.

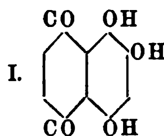
$C_{10}H_8N_2O_4S$, welche bereits von Lauterbach aus der salzsauren Lösung der Diaminonaphtolsulfosäure mittels Eisenchlorid erhalten wurde, läßt sich auch aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Einblasen von Luft oder aus der salzsauren Lösung mittels NOOH in glänzenden, ziegelroten Blättchen gewinnen. In Ammoniak löst sich die Säure unter Bildung des Ammoniumsalzes, aus dessen Lösung man mit $BaCl_2$ das Baryumsalz, $(C_{10}H_7N_2O_4S)_2Ba$, in roten Blättchen erhält. Beim Kochen mit Wasser scheint die Aminonaphtochinonimidsulfosäure die Oxynaphtochinonimid- oder Aminonaphtochinonsulfosäure zu liefern, während beim Kochen mit HCl eine Oxynaphtochinonsulfosäure entsteht. Kocht man mit Ammoniak drei Stunden und säuert dann an, so erhält man einen dunkeln Farbstoff. Das *Natriumsalz der Acetaminnaphtochinonsulfosäure* erhält man, wenn man auf das Natriumsalz der Triacetyldiaminnaphtolsulfosäure Eisenchlorid oder salpetrige Säure einwirken läßt, $C_{12}H_8NSO_6Na + 3H_2O$. Gelbrote Nadeln, $(C_{12}H_8NSO_6)_2Ba + 1/_2 H_2O$. Glänzende, goldgelbe Nädelchen. Das Anilinsalz, $C_{18}H_{16}SO_6N_2 + 3H_2O$, bildet schwach gelb gefärbte Nädelchen. Da das Natriumsalz in schwach essigsaurer Lösung mit o-Phenylendiamin ein in langen, rotbraunen Nadeln kristallisierendes Salz, $C_{16}H_{15}N_3SO_5 + H_2O$, und kein Eurhodin liefert, muß die Acetaminogruppe in β-Stellung angenommen werden. *Oxynaphtochinonsulfosäure* entsteht, wenn man Aminonaphtochinonimidsulfosäure mit Barytwasser kocht; bildet saure und neutrale Salze. $C_{10}H_5SO_6Na + 3H_2O$, hellgelbe, sechsseitige Tafeln. $C_{10}H_4SO_6Na_2$, rote Kriställchen. $C_{10}H_4SO_6Ba + 3^1/_2 H_2O$, gelbrote Nadeln. $(C_{10}H_5SO_6)_2Ba + 2H_2O$, gelbe Nädelchen. Kocht man das saure Natriumsalz mit Anilin in verdünnter Essigsäure, so entsteht das *Anilinsalz* einer *Anilinonaphtochinonsulfosäure* in feurig roten Kristallen, $C_{22}H_{18}N_2SO_5$. Das Baryumsalz, $(C_{16}H_{10}NSO_5)_2Ba$, ist gleichfalls feurig rot gefärbt. Mit saurem oxynaphtochinonsulfosaurem Natrium scheint Phenylhydrazin in wässerig essigsaurer Lösung ein Hydrazon zu bilden. Aus o-Phenylendiamin bezw. Phenyl-o-phenylendiamin und oxynaphtochinonsulfosaurem Salz stellte Verfasser *Eurhodolsulfosäure* bezw. *1.2.4.7-Rosindonsulfosäure* dar. Erstere bildet messingglänzende, rötliche Nädelchen, letztere braunrote Kriställchen. *Tr.*

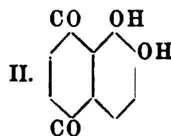
George F. Jaubert. Das Naphtopurpurin, ein Oxydationsprodukt des Naphtazarins[1]). — Das *Naphtopurpurin*, $C_{10}H_6O_5$, ist ein Trioxy-α-naphtochinon (Formel I) und entsteht, wenn man

---

[1]) Compt. rend. 129, 684—686.

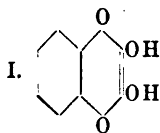
sehr trockenes Naphtazarin (Formel II) mit Mangansuperoxyd sehr innig mischt und die Mischung dann mit konzentrierter Schwefelsäure verreibt.

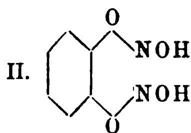


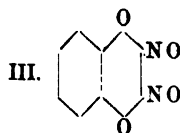


Die Oxydation ist nach fünf bis zehn Minuten beendet. Den Endpunkt erkennt man daran, daß ein Tropfen des Reaktionsproduktes nach dem Verdünnen mit Wasser bei Anwesenheit von Naphtazarin durch NH_3 blau, bei Anwesenheit des Naphtopurpurins hingegen fuchsinrot gefärbt wird. Ist die Oxydation vollendet, so gießt man das Ganze in Eiswasser, filtriert und trocknet den Niederschlag. Das Naphtopurpurin bildet braunrote Nadeln, die, auf dem Platinblech geschmolzen, Chinongeruch zeigen. In kaltem Wasser ist es schwierig, leicht in heißem löslich. Es bildet ein Acetyl- und ein Benzoylderivat. *Tr.*

Th. Zincke und A. Ossenbeck. Über Isonaphtazarin, Tetraoxynaphtalin und Tetraketohydronaphtalin [1]. — Zur Darstellung des Isonaphtazarins werden 300 g käufliche Orange II in β-Naphtochinon übergeführt, das noch feuchte Chinon wird dann mit 800 ccm Wasser verrieben und das Ganze so lange mit einer etwa 4 Proz. ClOH enthaltenden Chlorkalklösung versetzt, bis das Chinon sich eben mit weingelber Farbe gelöst hat (ein Überschuß muß vermieden werden). Hierauf filtriert man von etwa ungelöstem Dichinon ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, gibt 5 ccm HCl (1 : 5) hinzu und erhitzt in der offenen Schale zum Sieden. Die ausgeschiedenen roten bis braunroten Kristalle saugt man dann ab und kocht sie mit Äther und Alkohol aus. Das so gewonnene *Isonaphtazarin* (Formel I), $C_{10}H_6O_4$, bildet braune, metallisch glänzende Blättchen (aus Eisessig), feine, rote Nadeln (aus Toluol). Schmelzp. 280°. Gibt mit starken Basen intensiv gefärbte Salze. Freies Alkali löst es mit tiefblauer Farbe.







[1]) Ann. Chem. **307**, 1—28.

Mit Acetylchlorid liefert das Isonaphtazarin eine in Alkali lösliche *Monoacetylverbindung*, $C_{12}H_8O_5 = C_{10}H_4O_2(OH)OC_2H_3O$. Orangefarbige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp. 172°, mit Essigsäureanhydrid hingegen bildet sich eine *Diacetylverbindung*, $C_{14}H_{10}O_6$. Weiße, verfilzte Nadeln. Schmelzp. 105°. Löst man Isonaphtazarin in kohlensäurefreiem Alkali und leitet in die tiefblaue Lösung Sauerstoffgas bis zur Entfärbung ein, so entsteht unter Abspaltung von CO_2 die *Phenylglyoxylcarbonsäure*, $COOH.C_6H_4.CO.COOH$, die durch ihr Baryumsalz, $C_9H_4O_5Ba, 2H_2O$, und ihr Silbersalz, $C_9H_4O_5Ag_2$, identifiziert wurde. Je nach der Dauer der Reduktion erhält man aus Isonaphtazarin bei der Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Tetra- oder Trioxynaphtalin. Das *Tetraoxynaphtalin*, $C_{10}H_4(OH)_4$, bildet kleine, weiße, silberglänzende Blättchen, die leicht zersetzlich sind und hierbei stets zum Teil in Isonaphtazarin zurückverwandelt werden. Fortgesetzte Behandlung mit Zink und Schwefelsäure führt das Tetraoxyderivat in Trioxynaphtalin über. Erhitzt man Tetraoxynaphtalin mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat, so entsteht die *Acetylverbindung*, $C_{18}H_{16}O_8 = C_{10}H_4(OC_2H_3O)_4$. Weiße Nadeln. Schmelzp. 220°. Das *Trioxynaphtalin (Naphtopyrogallol)*, $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$, sowie sein *Acetylderivat*, $C_{10}H_5O_3(C_2H_3O)_3$, Schmelzp. 250°, sind mit den von Zincke und Noack dargestellten Präparaten identisch. Durch Oxydation des Isonaphtazarins mit Salpetersäure oder Chlor erhält man *Tetraketohydronaphtalin*, $C_{10}H_4O_4, 2H_2O$. Große, farblose Prismen (aus Salpetersäure 1,2). In Wasser, sowie sonstigen Lösungsmitteln löslich, doch sind diese Lösungen nicht beständig. Verwandelt sich leicht wieder in Isonaphtazarin, z. B. wenn man das wasserhaltige Tetraketon zum Schmelzen erhitzt, ferner beim Lösen in Alkali. Chlorkalklösung führt es in neutraler und essigsaurer Lösung in Phtalsäure über, Phenylhydrazin verwandelt das Tetraketon in Isonaphtazarin. Mit Anilin in Eisessiglösung gibt das Tetraketon das schon von Zincke und Wiegand beschriebene *ββ-Anilidooxy-α-naphtochinon*, mit o-Phenylendiamin das von denselben Autoren dargestellte *Naphtodiphenazin*. Ein *ββ-Dioxim des Tetraketohydronaphtalins*, $C_{10}H_6O_4N_2$ (Formel II), erhält man, wenn man Tetraketohydronaphtalin in Eisessiglösung mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat kocht. Grauweiße, glänzende Blättchen. Schmelzp. 228°. Gibt mit Acetylchlorid eine *Acetylverbindung*, $C_{10}H_4O_2(NOC_2H_3O)_2$ oder $C_{10}H_4(NO)_2(OC_2H_3O)_2$. Farblose, strahlig gruppierte Nadeln. Schmelzp. 160° unter Zersetzung. Mit o-Phenylendiamin gibt das Dioxim beim Kochen das oben erwähnte Naphtodiphenazin. Beim Kochen des Dioxims mit Essig-

säureanhydrid und Natriumacetat entsteht *Diketonaphtofurazan*, $C_{10}H_4O_3N_2 = C_{10}H_4O_2\lessgtr^{N}_{N}>O$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp. 198°. Wird das Dioxim mit Eisessig und ausreichend Salpetersäure (1,4) erhitzt, so entsteht *ββ-Dinitroso-α-naphtochinon*, $C_{10}H_4O_4N_2$ (Formel III). Gelbe, seideglänzende Blättchen aus Eisessig. Schmelzp. 251°. Wird ββ-Dinitroso-α-naphtochinon mit verdünnter Sodalösung auf dem Wasserbade erhitzt, so erhält man die *Säure*, $C_{10}H_6N_2O_5 = COOH.C_6H_4.CO.C(NO){=}C{=}NOH$ oder $COOH.C_6H_4.CO.C(NO){=}CH.NO$. Warzenförmige Gebilde (aus verdünnter HCl), schmilzt bei 187° unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. *Silbersalz*, $C_{10}H_5N_2O_5Ag$. Weißer, kristallinischer Niederschlag. *Methylester*, $C_{11}H_8O_5N_2$. Farblose Tafeln. Schmelzp. 155°. Beim längeren Erhitzen mit Barytwasser spaltet die Säure Phtalsäure ab, möglicherweise entsteht nebenbei Knallsäure. Zinnchlorür führt die Säure $C_{10}H_6N_2O_5$ in eine stickstofffreie *Säure*, $C_{10}H_8O_5$, über. Farblose Blättchen. Schmelzp. 145°. Mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung gibt die Säure $C_{10}H_6N_2O_5$ eine stickstoffhaltige Säure. *Tr.*

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin. Verfahren zur Herstellung eines orangegelben Farbstoffs. [D. R.-P. Nr. 101918][1]). — Ein Wolle in saurem Bade orangegelb färbender *Farbstoff* wird erhalten durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf β-oxy-α-naphtochinonsulfosaures Natrium in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma: Verfahren zur Herstellung eines gelben Farbstoffs [D. R.-P. Nr. 102071][2]) wird ein in Wasser löslicher, Wolle in saurem Bade rein grünstichig gelb färbender *Farbstoff* erhalten durch Einwirkung von Nitro-β-oxy-α-naphtochinon auf Phenylhydrazinsulfosäure bei 45 bis 80° in Gegenwart von Natriumacetat. Der Farbstoff ist in konzentrierter Schwefelsäure mit eosinroter Farbe löslich. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung der Naphtazarinreihe. [D. R.-P. Nr. 101371][3]). — Ein ausgezeichnet lichtechtes *grünliches Schwarz* auf gechromter Wolle wird erhalten, wenn man das bei der Naphtazarindarstellung aus α_1, α_3-Dinitronaphtalin entstehende, in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Zwischenprodukt durch Reduktion in eine schwer lösliche Leukoverbindung überführt und diese entweder direkt oder in Form

[1]) Patentbl. 20, 209. — [2]) Daselbst, S. 304. — [3]) Daselbst, S. 114.

ihrer Bisulfitverbindung zum Färben oder Drucken verwendet. — Nach einem weiteren Patent derselben Fabrik: Verfahren zur Darstellung eines schwarzen Farbstoffs der Naphtazarinreihe aus $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin [D. R.-P. Nr. 101372][1]) wird das oben erwähnte Zwischenprodukt durch Oxydationsmittel in ein schwerlösliches Produkt übergeführt, welches, in gleicher Weise (wie früher) ausgefärbt, ein ausgezeichnet lichtechtes Schwarz liefert. Vorsichtige Reduktion scheint wieder das Zwischenprodukt zu geben. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus Naphtazarin und aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 101525][2]). — Blaustichigere, schwarze Lacke auf tierischer wie vegetabilischer Faser als Naphtazarin selbst liefern die *Kondensationsprodukte von Naphtazarin mit aromatischen Aminen.* Durch gewöhnliche Schwefelsäure können aus diesen Kondensationsprodukten Sulfosäuren erhalten werden, welche ungebeizte Wolle in saurem Bade braunrot anfärben, durch Nachchromieren ein tiefes Schwarz liefern. *Sd.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Verbindungen der Farbstoffe aus Naphtazarin und aromatischen Aminen. [D. R.-P. Nr. 101152][3]). — Die nach Patent Nr. 101525[4]) erhaltenen Kondensationsprodukte geben mit Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien wasserlösliche, besonders für den Baumwolldruck wertvolle Verbindungen, da die damit erzielten Chromlacke ein außerordentlich echtes Schwarz liefern. Die *neuen Produkte* geben, auf Baumwolle gedruckt, viel chlorechtere Nuancen als die mit Naphtazarin allein und Sulfiten nach Patent Nr. 41518[5]) erhaltenen Verbindungen. *Sd.*

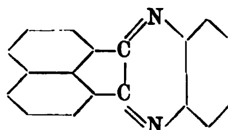
Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen aus α_1, α_3-Dinitronaphtalin. [D. R.-P. Nr. 103150][6]). — Das durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Reduktionsmittel auf $\alpha_1\alpha_3$-Dinitronaphtalin entstehende, in Wasser mit blauer Farbe lösliche Zwischenprodukt gibt, mit Phenolen oder deren Derivaten behandelt, vom Naphtazarin gänzlich verschiedene, auf chromierter Wolle sehr mannigfaltig nuancierte neue *Farbstoffe.* *Sd.*

G. Ampola und V. Recchi. Einwirkung von Aminen und Amiden auf Acenaphtenchinon[7]). — Um das von Graebe und

---

[1]) Patentbl. 20, 114. — [2]) Daselbst, S. 131. — [3]) Daselbst, S. 152. — [4]) Vergl. das vorangehende Referat. — [5]) Patentbl. 8, 864. — [6]) Daselbst 20, 466. — [7]) Accad. dei Lincei Rend. 8, I, 209—218.

Gfeller[1]) dargestellte Acenaphtenchinon als o-Diketon zu charakterisieren, haben Verfasser aromatische o-Diamine einwirken lassen, um so zu Chinoxalinen zu gelangen. Erhitzt man das Chinon in Eisessiglösung mit o-Phenylendiaminchlorhydrat drei Stunden zum Kochen und gießt das Reaktionsprodukt dann in Wasser, so erhält man *Acenaphtenphenyl-p-diazin* oder *α,α-Naphtochinoxalin*, $C_{18}H_{10}N_2$:



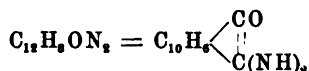
Weiße Substanz, die in Nadeln sublimiert. Schmelzp. 234°. *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{10}N_2 . HCl$. Gelbes Salz, das durch Wasser leicht zersetzt wird. *Pikrat*, $C_{18}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Lange Nadeln. Schmelzp. 188°. *Platinsalz*, $(C_{18}H_{10}N_2)_2H_2PtCl_6$. Sehr kleine, gelbe Nadeln. Mit Brom, in Chloroformlösung behandelt, liefert das Chinoxalin das *α,α-Naphtodibromchinoxalin*, $C_{18}H_{10}N_2Br_2$. Gelbe Substanz, die bei 100° schon ihr Brom verliert und dann den Schmelzp. 234° der obigen Base zeigt. Mit Äthylendiamin gibt das Acenaphtenchinon das *Dihydroacenaphten-p-diazin*, $C_{14}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(CN)_2C_2H_4$. Lange, gelb gefärbte Nädelchen. Schmelzp. 143°. Das *Pikrat*, $C_{14}H_{10}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, bildet gelbe Blättchen, Schmelzp. 210°, das *Platinsalz*, $(C_{14}H_{10}N_2)_2 . H_2PtCl_6$, kleine, gelbe Kristalle. Das *Dihydrodibromacenaphten-p-diazin*, $C_{14}H_{10}N_2Br_2$, ist sehr unbeständig, verliert schon an der Luft Brom und spaltet beim Kochen mit Essigäther Bromwasserstoff ab, indem es in das *Monobromderivat*, $C_{14}H_9N_2Br$, übergeht. Erhitzt man 1 g Acenaphtenchinon, 100 ccm Alkohol, 5 g Harnstoff und 8 g geschmolzenes Natriumacetat, so erhält man ein *Monoureïd*, $C_{18}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6CO[C(NH)_2CO]$. Weiße Blättchen. Schmelzp. 210°. Ein *Diureïd*, $C_{14}H_{10}N_4O_2 = C_{10}H_6C_2(NH_4)_4(CO)_2$, entsteht, wenn man 3 g Acenaphtenchinon und 9 g Harnstoff im Ölbade auf 270° erhitzt. Rotbrauner Körper, der beim Erhitzen mit Salpetersäure (1,52) im Rohre auf 100 bis 110° ein *Dinitrodiureïd*, $C_{14}H_8N_6O_6 = C_{10}H_6 . C(NH)_2CO . [C(NO_2N)_2 . CO]$, gibt. Gelbes, kristallinisches Pulver, das bei 300° noch nicht geschmolzen ist. *Tr.*

Ludwig Berend und Joachim Herms. Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Acenaphtenchinon[2]). — In dem theoretischen Teile besprechen Verfasser zunächst die Um-

---

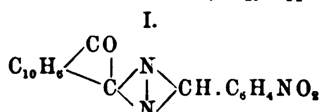
[1]) Ber. 25, 653; JB. f. 1892, S. 1904. — [2]) J. pr. Chem. [2] 60, 1—25.

setzungen zwischen Hydrazinhydrat und Aldehyden bezw. Ketonen. Von den Ketonen wird hierbei besonders das Benzil berücksichtigt, dessen Hydrazinderivate am Schlusse der Arbeit mit denjenigen des Acenaphtenchinons verglichen werden. Suspendiert man Acenaphtenchinon (1 Mol.) (Schmelzp. 253°) in absolutem Alkohol und läßt hierauf, während man auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, 1 Mol. Hydrazinhydrat, das mit absolutem Alkohol verdünnt ist, allmählich zufließen, so entsteht *Perinaphtoylhydrazimethylen*:

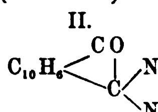


neben einer roten, noch nicht näher untersuchten Substanz. Letztere kann man aus der alkoholischen Flüssigkeit durch vorsichtiges Zufügen von Wasser abscheiden, während das erstgenannte Produkt dann aus der aufgekochten Flüssigkeit nach dem Filtrieren durch reichlichen Wasserzusatz gewonnen werden kann. Das Perinaphtoylhydrazimethylen bildet wetzsteinartige Spieße vom Schmelzp. 140°. Mit Benzaldehyd gibt es ein harziges Kondensationsprodukt, mit m-Nitrobenzaldehyd das *Perinaphtoyl (methylen)-m-nitroisobenzalazin*, $C_{19}H_{11}N_3O_3$ (Formel I).

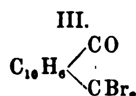
I.



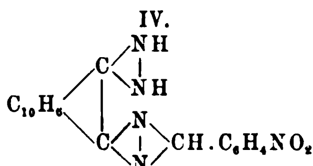
II.



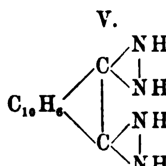
III.



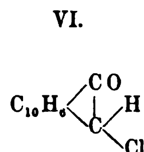
IV.



V.



VI.



Strohgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmelzp. 253° unter Zersetzung. In benzolischer Lösung wird das Perinaphtoylhydrazimethylen durch Quecksilberoxyd beim Erhitzen in *Perinaphtoylazomethylen*, $C_{12}H_6N_2O$ (Formel II), verwandelt. Die Ausbeute ist sehr gering, neben viel unverändertem Ausgangsprodukt erhält man noch warzenförmige Kristalle, die bei 94 bis 102° schmelzen. Der obige Azokörper bildet orange bis rotgelbe Spieße und fächerförmige Kristalle (aus Ligroin) vom Schmelzp. 79 bis 80°. In Chloroformlösung, mit Brom behandelt, liefert die Azoverbindung das *Perinaphtoyldibrommethylen*, $C_{12}H_6Br_2O$ (Formel III). Derbe, rhombische Prismen. Schmelzp. 160 bis 161°. Erhitzt man Perinaphtoyl-m-nitroisobenzalazin mit Hydrazinhydrat und wenig

Gfeller[1]) darg…
terisieren, haben…
um so zu Chino…
Eisessiglösung m…
Kochen und gieß…
hält man *Acenap…*
$C_{18}H_{10}N_2$:

Weiße Substanz, d…
hydrat, $C_{18}H_{10}N_2$. …
setzt wird. *Pikra…*
Schmelzp. 188°. …
gelbe Nadeln. Mi…
das Chinoxalin das …
Substanz, die bei …
Schmelzp. 234° der …
das Acenaphtenchin…
= $C_{10}H_6(CN)_2C_2H_…$
143°. Das *Pikrat*, …
chen, Schmelzp. 210…
gelbe Kristalle. Das …
ist sehr unbeständig…
beim Kochen mit E…
Monobromderivat, C…
naphtenchinon, 100…
zenes Natriumaceta…
= $C_{10}H_6CO[C(NH…$
Diureïd, $C_{14}H_{10}N_4…$
3 g Acenaphtenchi…
hitzt. Rotbrauner …
(1,52) im Rohre …
= $C_{10}H_6 . C(N…$
nisches Pulver…

Ludwi…
wirkung v…
dem theo…

[1]) …

›rin, $C_{15}H_9O_7K$. Orangegelbe Kristalle. *Mononatriummorin*, H_9O_7Na. *Magnesiumsalz*, $(C_{15}H_9O_7)_2Mg$. Orangegelbe Nadeln. *ıryumsalz*, $(C_{15}H_9O_7)_2Ba$. Orangegelbes, kristallinisches Pulver. *›nokaliumsalz vom Tetrabrommorin*, $C_{15}H_5Br_4O_7K$. Gelbe Nadeln. *kaliumtetrabrommorin*, $C_{15}H_4Br_4O_7K_2$, mit überschüssigem Kalium- ›tat entstehend. Orangerote, gelatinöse Fällung. Der Tetra- ·thyläther des Morins zersetzt Kaliumacetat nicht. Quercetin hält sich dem Morin analog. *Monokaliumquercetin*, $C_{15}H_9O_7K$. ıngegelbes Kristallpulver. *Mononatriumquercetin*, $C_{15}H_9O_7Na$, icht dem Kaliumsalz. Ammonium- und Magnesiumacetat werden ı Quercetin nicht zersetzt, auch konnte durch doppelte Um- :ung kein reines Baryumsalz erhalten werden. *Monokalium- ·omquercetin*, $C_{15}H_7Br_2O_7K$. Gelbes Pulver. Rhamnetin (Quer- ımonomethyläther), $C_{15}H_5O_2(OCH_3)(OH)_4$, gibt orangegelbe leln von der Formel $C_{32}H_{28}O_{14}K$, ähnlich verhält sich der Di- hyläther des Quercetins, das Rhamnazin, $C_{15}H_5O_2(OCH_3)_2(OH)_3$, gelbe Nadeln von der Formel $C_{34}H_{27}O_{14}K$ liefert. Der Tetra- hyläther des Quercetins reagiert nicht mit Kaliumacetat. Mit rcitrin entsteht keine Fällung, Rutin, $C_{27}H_{32}O_{16}$, bildet ein :umsalz das *Monokaliumrutin*, $C_{27}H_{31}O_{16}K$, ziegelgelbes Pulver. Violaquercitrin erhält man als gelbes Pulver das *Monokalium- ıquercitrin*, $C_{27}H_{25}O_{15}K$. Aus Myrticolorin entsteht gelbes, ›rphes *Monokaliummyrticolorin*, $C_{27}H_{27}O_{16}K$. Xanthorhamnin mit Kaliumacetat ein orangegelbes, amorphes Salz, $(C_{28}H_{36}O_{17})$ $H_{35}O_{17})K$. *Monokaliumfisetin*, $C_{15}H_9O_6K$. Gelbe Nadeln. *Mono- liummyricetin*, $C_{15}H_9O_8K$. Orangefarbene Nadeln. Aus Luteolin nd Apigenin konnten entsprechende Salze rein nicht erhalten rden, desgleichen entstanden keine Salze bei Euxanthon und entisin. Galloflavin liefert ein Salz, $C_{13}H_4O_9K_2$. Maclurin und Alizaringelb A gaben Salze. Ersteres gibt ein gelatinöses, letzteres ein gelbes, in Nadeln kristallisierendes Kaliumsalz. *Monokalium- hämateïn*, $C_{16}H_{11}O_6K$. Schwarze Körner. *Natriumsalz*, $C_{16}H_{11}O_6Na$, hat ähnliche Eigenschaften. Santalin, $C_{15}H_{14}O_5$, gibt eine kastanien- braune Fällung, $C_{30}H_{27}O_{10}K$, auch Rottlerin gibt ein Kaliumsalz, Vitexin und Scoparin bilden hingegen keine unlöslichen Salze. Vom Morin, Quercetin und Alizarin bilden sich auch die Kalium- salze, wenn man Kaliumcarbonat, Nitrit, Formiat, Propionat, Lactat, Succinat, Benzoat, Salicylat einwirken läßt. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Monokaliumsalze im Rohr entstanden entsprechende Äther, die zum Teil schon bekannt sind. Noch nicht bekannt ist *Monomethylpurpurin*, $C_{15}H_{10}O_5 = C_{14}H_7O_4(OCH_3)$, orangerote Nadeln. Schmelzp. 228 bis 230°. Durch Umsetzung

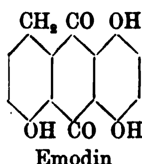
der Kaliumsalze mit kaltem Essigsäureanhydrid wurden nachfolgende Derivate erhalten. *Monoacetylalizarin*, $C_{16}H_{10}O_5 = C_{14}H_7O_4(C_2H_3O)$. Orangegelbe Blätter. Schmelzp. 198 bis 201°, bei mehrmonatlicher Einwirkung entstand *Diacetylalizarin*, $C_{18}H_{12}O_6$. Schmelzp. 179 bis 183°. Aus Morinkalium erhält man *Tetracetylmorin*, $C_{23}H_{18}O_{11}$. Farblose, prismatische Nadeln. Schmelzp. 142 bis 145°. Aus Monokaliumquercetin und Essigsäureanhydrid entsteht *Triacetylquercetin*, $C_{21}H_{13}O_{10}$. Farblose Nadeln. Schmelzp. 167 bis 169°. Quercetinsulfat und Acetanhydrid geben *Tetracetylquercetin*, $C_{23}H_{18}O_{11}$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 193 bis 194°. Zum Schluß bespricht Verfasser noch die Konstitution einiger Farbstoffe, sowie die färbenden Eigenschaften der oben angeführten Kaliumsalze. *Tr.*

O. Hesse. Über Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper[1]). — *Untersuchung des Rhabarbers.* Bei der Extraktion des grob zerkleinerten chinesischen Rhabarbers mit Äther konnten aus der ätherischen Lösung durch geeignete Behandlung mit Soda vier Stoffe isoliert werden. 1. Die *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, besitzt den Schmelzp. 186 bis 188°. Die Säure enthält nach öfterem Umkristallisieren mehr oder weniger Methylchrysophansäure und Chrysophanhydroanthron und liegt dann der Schmelzpunkt wesentlich niedriger (bis 154°). Wird die Chrysophansäure für sich sowohl wie in ätherischer Lösung mit einer wässerigen Lösung von Kaliumdi- oder monocarbonat geschüttelt, so färbt sich die basische Lösung nicht. Dagegen entstehen mit kaustischen Alkalien purpurrote Lösungen, welche jedoch durch Einleiten von Kohlensäure unter Fällung von Chrysophansäure entfärbt werden. Mit den Erdalkalien bildet die Chrysophansäure amorphe, kirschrote Flocken. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verwandelt sich die Säure vollkommen in *Chrysophanhydroanthron*, $C_{15}H_{12}O_3$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine *Monoacetylchrysophansäure*, $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_4$, gelbe, bei 152° schmelzende Nadeln. Läßt man Chrysophansäure mit einem Überschuß von Ammoniak längere Zeit stehen, so bildet sich *Amidochrysophansäure*, $C_{15}H_{11}NO_3$. — 2. Das *Emodin* schmilzt bei 250 bis 255°. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure entsteht kein Chrysophanhydroanthron, sondern das Emodin wird zersetzt. — 3. Das *Rhabarberon*, $C_{15}H_{10}O_5$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 212°, bildet beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure *Rhabarberhydroanthron*, $C_{15}H_{12}O_4$, gelbe Blättchen vom Schmelzp. 215 bis 220°. — 4. Das *Rheïn*, $C_{15}H_{10}O_6$, schmilzt bei 262 bis 265° und bildet mit Essig-

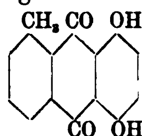
[1]) Ann. Chem. 309, 32—75.

säureanhydrid ein Diacetylderivat. — Bei der Untersuchung des österreichischen Rhabarbers wurde neben der Chrysophansäure weder Emodin, noch Rhabarberon, noch Rheïn gefunden. Dagegen konnte aus ihm ein neuer Körper isoliert werden, das *Rhapontin*, $C_{21}H_{21}O_8(OCH_3)$, gelblichweiße Prismen vom Schmelzp. 235°. Mit Essigsäureanhydrid entsteht das *Tetraacetylrhapontin*, $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_4O_8$, weißes, bei 102° schmelzendes Pulver. — Der englische Rhabarber enthält ebenfalls neben Chrysophansäure nur Rhapontin. — *Untersuchung der Wurzeln von Rumexarten.* Aus den Wurzeln von Rumex Nepalensis konnte Verfasser durch Extraktion mit Äther neben Chrysophansäure das Nepodin gewinnen, welches in Sodalösung sich löst. Das *Nepodin*, $C_{18}H_{16}O_4$, schmilzt bei 158° und sublimiert bei 85° in langen, gelben Nadeln. Das Nepodin ist nach dem Verfasser ein Protocatechusäurederivat und vielleicht als Diäthylanthracatechol aufzufassen. Die Wurzel von Rumex palustris enthält die gleichen Bestandteile. Aus Rumex obtusifolius konnte neben diesen beiden Verbindungen noch ein neuer Körper, das *Lapodin*, $C_{18}H_{16}O_5$, isoliert werden. Die gelben Nadeln schmelzen bei 206°. — *Die Araroba und das Chrysarobin.* Das *Chrysarobin*, $C_{15}H_{12}O_3$, enthält keine Spur Chrysophansäure, stets etwas Methylchrysarobin. In ganz reinem Zustande schmilzt es bei 176°. Mit Jodwasserstoffsäure liefert es Chrysophanhydroanthron. Beim Erwärmen mit Kalilauge bildet sich in der gelbroten Lösung mit grüner Fluorescenz unter Luftzutritt Chrysophansäure. Beim Erhitzen mit Eisessig polymerisiert es sich und wird wahrscheinlich Dichrysarobin gebildet. Chrysarobin liefert sowohl mit rauchender Salzsäure wie mit Jodwasserstoffsäure, auf 100 bis 140° erhitzt, *Chrysophanhydroanthron*, $C_{15}H_{12}O_3$, vom Schmelzp. 206 bis 210°. Mit Essigsäureanhydrid einige Stunden erwärmt entsteht *Diacetylchrysophanhydroanthron*, $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$, blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 238°. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, entsteht aus Chrysophanhydroanthron wie aus Chrysarobin nacheinander Triacetyl- und Hexaacetylchrysarobin. Das *Triacetylchrysarobin*, $C_{15}H_9(C_2H_3O)_3O_3$, bildet kleine, blaßgelbe Prismen oder langgestreckte Doppelpyramiden. Das *Hexaacetylchrysarobin*, $C_{30}H_{18}(C_2H_3O)_6O_6$, schmilzt bei 125°. *Monoacetylchrysarobin*, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3$, entsteht bei drei- bis vierstündigem Erhitzen des Chrysarobins mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid. Die blaßgelben Blättchen schmelzen bei 188 bis 190°. Dauert das Erhitzen sechs Stunden, so bildet sich *Diacetylchrysarobin*, $C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_3$, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 216°. — Im An-

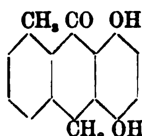
schluß an diese Untersuchung kritisiert Verfasser ein Patent von Knoll u. Co. in Ludwigshafen über Chrysarobinderivate (Lenirobin und Eurobin). Auf Grund vorliegender Untersuchung stellt Verfasser nachfolgende Konstitutionsformeln auf:



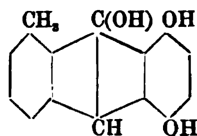
Emodin



Chrysophansäure



Chrysophanhydroanthron



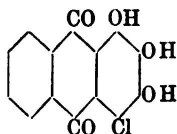
Chrysarobin

Op.

A. Tschirch. Notiz über den Rhabarber und seine wirksamen Bestandteile [1]. — Polemische Bemerkungen gegen O. Hesse [2]) bezüglich der Abstammung des chinesischen und englischen Rhabarbers und der purgierenden Wirkung der Rhabarber. *Min.*

Leprince. Beitrag zum chemischen Studium der Rinde von Rhamnus purshiana (Cascara Sagrada [3]). — In Fortsetzung seiner früheren Untersuchungen [4]) hat Verfasser nach einer im Original genau beschriebenen Methode aus der Rinde von *Rhamnus purshiana* noch folgende Körper isoliert: *Chrysarobin* (gelbe Blättchen aus Benzol) vom Schmelzp. 165 bis 170°, *Chrysophansäure* vom Schmelzp. 160 bis 162° und *Emodin* (orangerote Nadeln aus Alkohol) vom Schmelzp. 245 bis 250°. *Min.*

Franz Slama. Über Halogenderivate des Anthragallols [5]). — Verfasser beweist, daß das Halogen bei den Halogenderivaten in den hydroxylierten Kern tritt. Monobromanthragallol gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure halogenfreie Benzoësäure. Letztere erhält man auch beim Schmelzen. Beim vorsichtigen Schmelzen mit KOH bei 200° entsteht Tetraoxyanthrachinon. *Monochloranthragallol*, $C_{14}H_7ClO_5$:



Bildet sich in einer Ausbeute von 85 Proz., wenn man Anthragallol in wenig Eisessig suspendiert und dann Chlor einleitet. Orangerote Nadeln. Schmelzp. 220°. In KOH und NH_3 mit grüner, in konzentrierter H_2SO_4 mit roter Farbe löslich. *Monobromanthra-*

---

[1]) Arch. Pharm. 237, 632—637. — [2]) Ann. Chem. 309, 32; vergl. das vorangehende Referat. — [3]) Compt. rend. 129, 60—61. — [4]) Daselbst 115, 286; JB. f. 1892, S. 2446. — [5]) Inaug.-Diss. Gießen 1899, S. 1—26; Ref. Chem. Centr. 70, II, 966—967.

gallol, $C_{14}H_7BrO_5$. Schmelzp. 212°. Das hieraus mit KOH beim Schmelzen gebildete *Tetraoxyanthrachinon*, $C_{12}H_4(CO)_2(OH)_4$, sublimiert in grünen Nadeln und ist identisch mit einem von der Firma Bayer u. Co. beschriebenen Produkte. Das entsprechende *Tetraacetyltetraoxyanthrachinon*, $C_{12}H_4(CO)_2(O.CH_3CO)_4$, bildet schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp. 205°. Chloranthragallol liefert mit Chloracetylchlorid das *Chloracetylchloranthragallol* (gelbe, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 189 bis 195°). Dieses, sowie das *Chloracetylbromanthragallol* (gelbe, seideglänzende Nadeln, Schmelzp. 197 bis 203°), ist nicht einheitlich zusammengesetzt. Beim Kochen der Halogenderivate mit Essigsäureanhydrid entstehen Triacetylverbindungen. *Monochlortriacetylanthragallol*, $C_{20}H_{18}O_8Cl = C_{12}H_4(CO)_2(OCH_3CO)_3Cl$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 187°. *Monobromtriacetylanthragallol*, $C_{20}H_{18}O_8Br$. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 178°. *Monochlortribenzoylanthragallol*, $C_{35}H_{19}O_8Cl = C_{12}H_4(CO)_2(OCOC_6H_5)_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp. 209°. *Monobromtribenzoylanthragallol*, $C_{35}H_{19}O_8Br$. Gelbe Kristalle. Schmelzp. 206°. *Tr.*

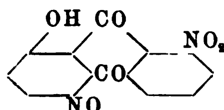
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Beizenfarbstoffen aus Dinitroanthrachinon. [D. R.-P. Nr. 104750][1]. — Das Gemenge der Polyoxyanthrachinonsulfosäuren [Patent Nr. 6526][2] kann durch Erhitzen mit ganz verdünnten Alkalien oder Erdalkalien oder ähnlich wirkenden Basen unter Druck in ein Gemenge von bekannten isomeren *Polyoxyanthrachinonsulfosäuren*, insbesondere der beiden bekannten *Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren* des Patentes Nr. 75490[3] übergeführt werden. Die erhaltenen *Farbstoffe* besitzen vorzügliche Färbeeigenschaften. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Farbstoffen aus Nitroanthrachinonderivaten. [D. R.-P. Nr. 101486][4]. — Statt der nach Patent Nr. 96197[5] verwendeten Dinitroanthrachinone wird nitriertes Methylanthrachinon, nitriertes Anthrarufin, Tetranitroanthrachryson, Tetranitrochrysazin, β-Nitroalizarin, β-Nitroflavopurpurin, β-Nitroanthrapurpurin mit Schwefelsesquioxyd bezw. Auflösungen von Schwefel in rauchender Schwefelsäure behandelt. Die *erhaltenen Farbstoffe* färben Chrombeizen mit verschieden nuancierter blauer Farbe. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Anthrachinonderivaten aus Dinitro-

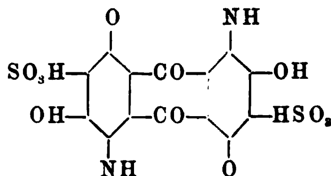
[1]) Patentbl. 20, 776. — [2]) Daselbst 8, 150. — [3]) Daselbst 15, 589. — [4]) Daselbst 20, 115. — [5]) JB. f. 1898, S. 2031.

anthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 104282] [1]). — Durch vorsichtiges Behandeln von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure mit 10 bis 50 Proz. Anhydridgehalt erhält man neue, sehr reaktionsfähige Körper. 1.5-Dinitroanthrachinon liefert wahrscheinlich folgenden Körper:



Derselbe gibt mit Phenol und Schwefelsäure sehr schön die Liebermannsche Nitrosoreaktion, mit Sulfiten wasserlösliche Sulfosäuren, mit Natriumsulfit erwärmt, eine violette Lösung einer ungebeizte Wolle rot, chromierte Wolle violett färbenden Sulfosäure. Durch Bisulfit erhält man eine sulfaminsäureartige Verbindung, aus welcher durch Säuren oder Alkalien ebenfalls Sulfosäuren entstehen. Alkalische Reduktionsmittel geben als Endprodukt das schwer lösliche *Natriumsalz des 1.5-Diamido-8-oxyanthrachinons*, welches durch Ersatz der Amidogruppe durch Hydroxylgruppen dasselbe Trioxyanthrachinon wie das α-Nitrochinizarin des Patentes Nr. 90041 liefert. Bei der Reduktion erhält man als Zwischenstufe auch eine *Hydroxylaminverbindung*, welche sich in *p-Diamidoanthrarufin* umlagert. Ein ähnliches Produkt mit analogen Eigenschaften gibt auch das 1.8-Dinitroanthrachinon. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Isolierung von chinonimidartigen Zwischenprodukten bei der Behandlung von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure. [D. R.-P. Nr. 105567] [2]). — Die durch Erhitzen von Dinitroanthrachinonen mit rauchender Schwefelsäure (10 bis 50 Proz. SO_3-Gehalt), mit oder ohne Zusatz eines Reduktionsmittels oder Borsäure, auf 100 bis 150° bis zur Wasserlöslichkeit erhaltenen Schmelzen werden unter möglichster Vermeidung einer Temperaturerhöhung in geeignete, stark abgekühlte Salzlösungen eingegossen. Die erhaltenen Zwischenprodukte haben folgende Konstitution:



Chinonimid der Diamidoanthrachrysondisulfosäure

[1]) Patentbl. 20, 652. — [2]) Daselbst, S. 874.

und können leicht weiter verarbeitet werden. Durch Reduktion erhält man die entsprechenden Diamidoverbindungen, durch Behandeln mit Wasser oder verdünnten Säuren Anthradichinone der entsprechenden Hexaoxyanthrachinondisulfosäure. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Aminresten in Nitrooxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 101805][1]). — Erhitzt man statt des im Patent Nr. 86150[2]) angeführten p-Dinitroanthrarufin die Disulfosäure dieser Verbindung oder des p-Dinitrochrysazins bei Wasserbadtemperatur mit primären Aminen der Benzolreihe, so erhält man Gemenge einer neuen Reihe direkt wasserlöslicher *Farbstoffe*, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Säure, Wasser und Kochsalzlösung getrennt werden können und welche ungebeizte Wolle in saurem Bade, aber auch chromgebeizte Wolle in blauen Nuancen anfärben. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Aminresten in Oxyanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 101806][3]). — Dibromanthrarufin wird nach Patent Nr. 86150[4]) mit Anilin, Toluidin, Xylidin oder Naphtylamin mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln erhitzt. Auf diese Weise werden je zwei *Farbstoffe* (ein grüner und ein blauer) gewonnen, welche durch kaltes Pyridin getrennt werden und deren Sulfosäuren wertvolle grüne und blaue Farbstoffe liefern. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten der Diamidoanthrachinone. [D. R.-P. Nr. 104901][5]). — Durch Behandeln der Diamidoanthrachinone mit Chlor oder Brom oder halogenentwickelnden Mitteln erhält man Produkte, welche das Halogen sehr wahrscheinlich an Stickstoff gebunden haben und beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure in wertvolle *Farbstoffe* übergeführt werden können. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. — Verfahren zur stufenweisen Hydroxylierung von Anthrachinon. [D. R.-P. Nr. 101220][6]). — Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Anthrachinon nach Patent Nr. 65182[7]) können durch Schwächung der Oxydationswirkung des Schwefelsäureanhydrids (Zusatz einer steigenden Menge von Borsäure, geringprozentigeres Oleum (75 bis 95 Proz. SO_3), niedrigere Temperatur

[1]) Patentbl. 20, 188. — [2]) Daselbst 17, 256. — [3]) Daselbst 20, 188. — [4]) Daselbst 17, 256. — [5]) Daselbst 20, 773. — [6]) Daselbst, S. 77. — [7]) Vergl. Patentbl. 13, 1035.

(60 bis 120°) und kürzere Einwirkungsdauer) auch die niedriger hydroxylierten Anthrachinone (*Anthrarufin*, *Chinizarin*, *Oxychrysazin*, *Alizarinbordeaux* und schließlich *Hexaoxyanthrachinon*) erhalten werden. Nach diesem Verfahren entstehen hauptsächlich binukleare Oxyanthrachinone gegenüber dem Chinizarin und Purpurin der Patentschrift Nr. 81960 [1]). *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Einführung von Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivate. [D. R.-P. Nr. 102638] [2]). — Statt mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure nach Patent Nr. 86968 [3]) wird *Anthragallol* mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure mit Salpetersäure, Braunstein oder Persulfaten oxydiert. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. — Verfahren zur Darstellung eines violetten Farbstoffes der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 104317] [4]). — Durch Sulfieren von 1,7-Dioxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure bei 90 bis 100° C und Nitrieren bei 25° erhält man eine *Dinitro-1,7-dioxyanthrachinondisulfosäure*, die durch Reduktion in saurer und alkalischer Lösung in einen, ungebeizte Wolle in saurem Bade in klaren, violetten, chromgebeizte Wolle dagegen in blauen Tönen anfärbenden *Farbstoff* übergeht. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Chinizaringrünsulfosäure. [D. R.-P. Nr. 101919] [5]). — Durch Erhitzen der 1,4-Amidooxyanthrachinonsulfosäure nach den im Patente Nr. 86150 [6]) und seinen Zusätzen geschützten Verfahren mit primären aromatischen Basen bei Gegenwart von Reduktionsmitteln auf 100 bis 120° erhält man z. B. bei Anwendung von p-Toluidin die *Chinizaringrünsulfosäure* des Patentes Nr. 95625 [7]), bei Anwendung anderer primärer aromatischer Amine analoge Farbstoffe. — Nach einem weiteren Patent derselben Firma unter dem gleichen Titel [D. R.-P. Nr. 105634] [8]) wird statt der oben angeführten 1,4-Amidooxyanthrachinonsulfosäure die durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf β-Nitroanthrachinonsulfosäure erhaltene Amidooxyanthrachinonsulfosäure verwendet. Dieselbe löst sich in Wasser mit blauroter, in Natronlauge mit blauer, Soda und Ammoniak violettblauer Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper gelb auf und zeigt weder Fluorescenz noch ein charakteristisches

---

[1]) Vergl. JB. f. 1895, S. 2003. — [2]) Patentbl. 20, 355. — [3]) Daselbst 17, 457. — [4]) Daselbst 20, 652. — [5]) Daselbst, S. 210. — [6]) Daselbst 17, 256. — [7]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2034. — [8]) Patentbl. 20, 882.

Spektrum. Zusatz von Borsäure bewirkt einen Umschlag der Farbe nach rot. Die Lösung zeigt dann eine prachtvolle braune Fluorescenz und ein charakteristisches, aus zwei Bändern bestehendes Spektrum. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 103395][1]. — Durch Behandlung von Dinitrodioxyanthrachinonen mit Sulfiten, erhält man *Diamidodioxyanthrachinondisulfosäuren*, so z. B. aus p-Dinitroanthrarufin die *p-Diamidoanthrarufindisulfosäure* des Patentes Nr. 96364[2]), aus p-Dinitrochrysazin die *p-Diamidochrysazindisulfosäure* des Patentes Nr. 100136[3]). *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffes aus Dibromdinitroanthrarufin. [D. R.-P. Nr. 102532][4]. — Durch Behandlung der Dinitroanthrarufindisulfosäure des Patentes Nr. 96364[5]) mit Brom in wässeriger Lösung bei 60 bis 80° entsteht *Dibromdinitroanthrarufin*, welches durch Reduktion in *Diamidodibromanthrarufin* übergeführt wird. Dieses färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade in klaren, blauen Tönen, chromgebeizte Wolle in grünblauen Tönen an. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Neuerung im Verfahren zur Darstellung von Diamidoanthrarufindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure. [D. R.-P. Nr. 105501][6]. — Glatter als nach den Patenten Nr. 96364[7]) und 100136[8]) können Dinitroanthrarufindisulfosäure und Dinitrochrysazindisulfosäure mit Hilfe des elektrischen Stromes zu den entsprechenden Diamidoverbindungen reduziert werden. Die Lösung färbt sich intensiv blau und scheidet im weiteren Verlauf der Elektrolyse die *Diamidoverbindungen der Anthrarufindisulfosäure und Chrysazindisulfosäure* in bronzeglänzenden Nadeln ab. Wenn die Lösung entfärbt ist und die Wasserstoffentwickelung zunimmt, wird der Strom unterbrochen und der abgeschiedene Farbstoff filtriert. Die erhaltenen Produkte sind identisch mit den im Hauptpatente beschriebenen Diamidoverbindungen. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Trioxyanthrachinonsulfosäuren.

---

[1]) Patentbl. 20, 486. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2036. — [3]) Daselbst, S. 2037. — [4]) Patentbl. 20, 324. — [5]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2036. — [6]) Patentbl. 20, 881. — [7]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2036. — [8]) Daselbst, S. 2037.

[D. R.-P. Nr. 103686][1]. — Durch Verschmelzen der Anthrarufindisulfosäure des Patentes Nr. 96364 [2]) und der Chrysazindisulfosäure des Patentes Nr. 100136 [3]) mit Alkalien erhält man *Oxyanthrarufinsulfosäure* und *Oxychrysazinsulfosäure.* Die neuen Verbindungen besitzen nicht nur einen Wert als Farbstoffe, sondern auch dadurch, daß sie durch abermaliges Verschmelzen mit Alkalien leicht und glatt in die neuen, ebenfalls wertvolle Farbstoffe darstellenden, entsprechenden *Tetraoxyanthrachinone* übergeführt werden können. *Sd.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung neuer Nitroderivate der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 103396][4]. — Durch Behandlung der nach Patent Nr. 86150 [5]) und 86539 [6]) erhältlichen Kondensationsprodukte von Purpurin mit einem aromatischen Amin oder dessen Sulfosäuren [Patent Nr. 84509 [7]) bezw. 89862] [8]) mit ein bis zwei Molekülen Salpetersäure erhält man, besonders glatt bei Gegenwart von Borsäure, neue, sehr wertvolle *Farbstoffe* darstellende Nitroprodukte. Hierbei tritt die Nitrogruppe in die Seitenkette ein. Die Färbungen sind besonders echt gegen Licht, Walke und Säuren und bedeutend intensiver nuanciert als die mit den Ausgangsmaterialien erhaltenen. *Sd.*

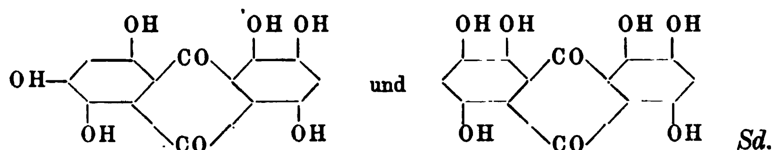
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Tetraoxyanthrachinonen. [D. R.-P. Nr. 103988][9]. — Durch längeres Verschmelzen von Anthrarufinbezw. Chrysazindisulfosäure mit Alkalien auf 210 bis 280° werden statt der Trioxyanthrachinonsulfosäuren [Patent Nr. 103686][10]) die entsprechenden *Tetraoxyanthrachinone*

OH OH — OH OH — OH OH
OH— CO und CO
OH CO CO .

erhalten. Dieselben Körper können auch aus den Anthrachinonsulfosäuren des Patentes Nr. 103686 [10]) durch die Alkalischmelze dargestellt werden. Die neuen, ausgezeichnet kristallisierenden Produkte sind sowohl selbst Farbstoffe als auch Ausgangsmaterialien für neue wertvolle Farbstoffe. Oxydiert geben sie die Alizarincyanine:

---

[1]) Patentbl. 20, 536. — [2]) Vergl. JB. f. 1898, S. 2036. — [3]) Daselbst, S. 2037. — [4]) Patentbl. 20, 486. — [5]) Daselbst 17, 256. — [6]) Daselbst, S. 380. — [7]) Daselbst, S. 256. — [8]) Daselbst 18, 5. — [9]) Daselbst 20, 574. — [10]) Daselbst, S. 536.



Sd.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Überführung von Amidooxyanthrachinonsulfosäuren in Polyoxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 104244][1]). — Durch Behandlung der Amidooxyanthrachinonsulfosäuren mit gelinden Oxydationsmitteln in saurer, alkalischer oder neutraler wässeriger Lösung entstehen glatt die entsprechenden *Polyoxyanthrachinonsulfosäuren.* So erhält man aus Diamidodisulfoanthraflavinsäure des Patentes Nr. 99611[2]) eine *Tetraoxyanthrachinondisulfosäure*, einen wertvollen Säure- und Beizenfarbstoff. Mit Alaun entwickelt, geben dieselben blaurote, mit Fluorchrom rein violette, vollständig licht- und waschechte Töne. Die isomere Diamidodisulfoisoanthraflavinsäure des Patentes Nr. 99612[3]) gibt bei gleicher Behandlung eine *Tetraoxyanthrachinondisulfosäure*, welche rötere Ausfärbungen liefert. Aus Diamidoanthrachrysondisulfosäure (Patent Nr. 73684) entsteht die *Hexaoxyanthrachinondisulfosäure* des Patentes Nr. 75490[4]). Sd.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Darstellung eines blauen, beizenfärbenden Farbstoffes der Anthracenreihe. [D. R.-P. Nr. 104367][5]). — Entgegen dem Patente Nr. 75490[6]) wird hier Diamidoanthrachrysondisulfosäure durch anhaltendes Kochen in wässeriger oder saurer Lösung in *Hexaoxyanthrachinonsulfosäure* übergeführt. Das durch Aussalzen mit Chlornatrium oder Chlorkalium erhaltene Produkt ist vollständig identisch mit der Hexaoxyanthrachinondisulfosäure des Patentes Nr. 75490. Sd.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. in Elberfeld. Verfahren zur Abspaltung von Sulfogruppen aus Hexaoxyanthrachinonsulfosäuren. [D. R.-P. Nr. 103898][7]). Erhitzt man die Mono- oder Disulfosäuren des Hexaoxyanthrachinons mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub, Aluminium, Eisen u. s. w.) in wässeriger, saurer Lösung auf 100°, so tritt für die Sulfogruppen unter Schwefelwasserstoffentwickelung Wasserstoff in die Verbindung ein. Das erhaltene *Hexaoxyanthrachinon* ist von vorzüglicher Reinheit. Sd.

---

[1]) Patentbl. 20, 632. — [2]) Daselbst 19, 874. — [3]) Daselbst. — [4]) Daselbst 15, 589. — [5]) Daselbst 20, 653. — [6]) Daselbst 15, 589. — [7]) Daselbst 20, 557.